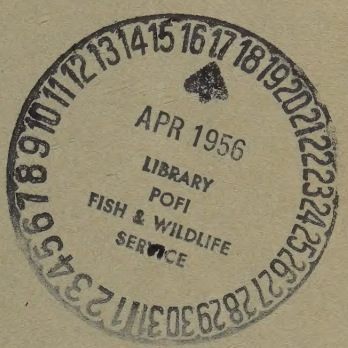
Repts

日本水産株式會社研究所報告

— 第 7 号 —

THE RFPORTS OF THE RESEARCH LABORATORY
OF NIPPON SUISAN CO., LTD.
No. 7



昭和31年2月

日本水産株式会社研究所

The Research Laboratory of Nippon Suisan Co., Ltd.

February 1956

日本水産株式会社研究所報告目次

油焼防止に関する研究

（才1報）鮭鱒の油焼防止に就て ……山田明男、芳賀　裕…（1）
（才2報）市販抗酸化剤によるイワシの油焼防止 ……芳賀　裕…（5）
（才3報）鯨肉の油焼防止について ……芳賀　裕…（9）
（才4報）紅鮭の油焼防止に就て ……芳賀　裕…（13）

抹香鯨油の研究

（才3報）高級アルコールよりの石鹸の生成 ……藤井　久、森　幹男…（16）

鯨油の榮養価に関する研究

（才4報）Glyceride と Methylester の比較 ……藤井　久、大倉俊一、森　幹男…（18）
（才5報）抹香鯨油及び酸化大豆油に依る Seborrhea ……藤井　久、大倉俊一…（23）
（才6報）リノール酸添加に依る水添鯨油の栄養価 ……藤井　久、大倉俊一…（28）

水産罐詰の Struvite に関する研究

（才1報）かに罐詰中の Struvite の定量法 ……藤井　久、山田明男…（31）
（才2報）処理方法の差異による Struvite の比較
……山田明男、徳田寿男、萩原信道、高野　昇…（35）

捕鯨母船工場廃液の研究

（才1報）Kvaerner boiler 及び Hartmann boiler 廃液の含油量について
（予備調査） ……大倉俊一…（39）
（才2報）DeLaval 遠心分離機廃液及び Bowl 内残渣の含油量 ……大倉俊一…（43）
（才3報）骨粉工場に於ける原料廃液、脱水機廃液、脱水した Grax 及び
骨粉製品の含油量 ……大倉俊一…（46）
（才4報）Kvaerner boiler の廃液量と廃液の含油量 ……大倉俊一、林　良平…（51）
（才5報）Kvaerner boiler 廃液の含油量と水分量との相関について
……大倉俊一、田口吉彦…（57）
（才6報）Kvaerner doiler 廃液含油量の時間的変化 ……大倉俊一、田口吉彦…（61）
（才7報）Kvaerner boiler 廃液の舷外 Blow の始と終の含油量について
……大倉俊一、田口吉彦…（67）
（才8報）Hartmann boiler 廃液の含油量 ……大倉俊一、田口吉彦…（70）

鯨油の品質の研究

（才18報）1952/53年度南氷洋鯨油の酸価とと赤色度ならびに将来の品質管理方式
について ……大倉俊一、坂本行雄…（72）
（才19報）赤肉が鯨油の品質に及ぼす影響 ……大倉俊一、田口吉彦…（84）
（才20報）綸ブローの影響について ……大倉俊一、坂本行雄…（89）
（才21報）Kvaerner boiler 廃液が鯨油の酸価、色相に及ぼす影響
……大倉俊一、田口吉彦、坂本行雄…（92）
（才22報）採油温度が鯨油の品質に及ぼす影響 ……渡辺弘毅、大倉俊一、坂本行雄…（95）

抹香腦油並に皮油アルコールの液体アンモニアに依る分別について

……板井一瓏…（97）

鯨肝油の液体アンモニア処理に関する研究

（才1報）鯨肝油の液体アンモニアによる抽出並に反応について ……板井一瓏…（102）
（才2報）鯨肝油の液安抽出並に反応により生ずる結晶物について ……板井一瓏…（108）

CONTENTS

STUDIES ON ANTIOXIDATION OF FISHES

(I) Antioxidation of salmon ..... Haruo Yamada and Hiroshi Haga ..... (1)
(II) Antioxidation of sardine ..... Hiroshi Haga ..... (5)
(III) Antioxidation of whale meat ..... Hiroshi Haga ..... (9)
(IV) Antioxidation of red salmon ..... Hiroshi Haga ..... (13)

STUDIES ON SPERM WHALE OIL

(III) The production of soap from higher alcohol
..... Hisashi Fujii and Mikio Mori ..... (16)

STUDIES ON THE NUTRITIVE VALUE OF WHALE OIL

(IV) Comparison of nutritive values of glycerides and methylesters
..... Hisashi Fujii, Shunichi Okura and Mikio Mori ..... (18)
(V) Seborrhea caused by sperm whale oil and oxidized soya oil
..... Hisashi Fujii and Shunichi Okura ..... (23)
(VI) Nutritive value of hydrogenated whale oil added essential fatty acids ester
..... Hisashi Fujii and Shunichi Okura ..... (28)

STUDIES CONCERNING STRUVITE IN CANNED PRODUCTS

(I) Determination of struvite in canned crabs
..... Hisashi Fujii and Haruo Yamada ..... (31)
(II) Comparison of struvite under different conditions of treatment
..... Haruo Yamada, Toshio Tokuda, Nobumichi Hagiwara
and Noboru Takano ..... (35)

STUDIES ON WASTE WATER OF WHALING FACTORY SHIP

(I) Oil content of waste water from Kvaerner boiler and Hartmann boiler
(preliminary test) ..... Shunichi Okura ..... (39)
(II) Oil content of wastes related to DeLaval purifier ..... Shunichi Okura ..... (43)
(III) Oil content of raw material (waste of Kvaerner boiler), waste water from
dehydrator, dehydrated grax and manufactured bone meal ···Shunichi Okura ..... (46)
(IV) Volume and oil content of Kvaerner boiler waste water
..... Shunichi Okura and Ryohei Hayashi ..... (51)
(V) Correlation between the oil content and moisture of Kvaerner boiler
waste water ..... Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi ..... (57)
(VI) Oil content of Kvaerner boiler waste water sampled by time interval
..... Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi ..... (61)
(VII) Oil content of Kvaerner boiler waste water at the beginning and the end
of blow off ..... Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi ..... (67)
(VIII) Oil content of Hartmann boiler waste water
..... Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi ..... (70)

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL

(XVIII) On the quality of Antarctic whale oil in season 1952/53 and analysis of the
data by control chart method ..... Shunichi Okura and Yukio Sakamoto ..... (72)
(XIX) Influence of whale meat on the quality of whale oil
..... Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi ..... (84)
(XX) Influence of machine washing by "blow off" on the quality of whale oil
..... Shunichi Okura and Yukio Sakamoto ..... (89)
(XXI) Influence of Kvaerner boiler waste water on the quality of whale oil
..... Shunichi Okura, Yoshihiko Taguchi and Yukio Sakamoto ..... (92)
(XXII) Quality comparison of whale oil rendered under different steam pressure
..... Hirotake Watanabe, Shunichi Okura and Yukio Sakamoto ..... (95)

SEPARATION OF THE HIGHER ALCOHOL OF SPERM HEAD AND BLUBBER OIL ORIGINE BY THE USE OF LIQUID AMMONIA ..... Ichiro Itai ..... (97)

STUDIES CONCERNING THE PROCESSING OF WHALE LIVER OIL BY THE USE OF LIQUID AMMONIA

(I) Extraction of whale liver oil by means of liquid ammonia and its reaction
..... Ichiro Itai ..... (102)
(II) Crystallized substance by extraction of whale liver oil with liquid
ammonia ..... Ichiro Itai ..... (108)

油燒防止に関する研究 (オ1報)

—— 鮭鱒の油燒防止に就て ——

山田明男、芳賀　裕

STUDIES ON ANTIOXIDATION OF FISHES (I)

——Antioxidation of salmon——

H. Yamada. H. Haga.

Experimentation of antioxidation was carried on frozen and cured red salmon, silver salmon, chum salmon, pink salmon, respectively, which were caught in the North Pacific Ocean during 1953.

The antioxidants used were ascorbic acid, and Takasago mixed antioxidants (ethyl protocatechuate, propyl gallate, citric acid).

For cured salmon the latter proved to be effective, but a dark purple compound which is thought to be a compound of iron forms on surface of the fish.

緒　　言

鮭鱒が貯蔵中所謂〃油燒〃の現象を呈し、その外観、味を著しく損じ価値を低下させてゐる。この油燒を油脂抗酸化剤を使用して防止しようとして実験を行つた。

油脂抗酸化剤に関する報告は多いが魚を対称にしたものは少く、ニシンに就てBanks[1]鮭に就てはTarr[2]が研究を行つて居る。本実験にてはTarrが冷凍鮭について効果のあつたと述べて居るアスコルビン酸（ビタミンC）及高砂香料KK製高砂配合抗酸化剤を北洋産、紅鮭、銀鮭、白鮭の冷凍及び塩蔵に使用した。

実　　験

本実験にて使用した抗酸化剤の種類と略号はオ1表の如くである。

Table 1. The kind of antioxidants employed.

Abbreviated name	Composition
V C	Ascorbic acid (purity 98%) 20%+Citric acid 80%
T	Takasago mixed antioxidant(ethyl protocatechuate, propyl gallate, citric acid)

○ 試　料

昭和28年度北洋出漁の海幸丸にて作製した。

○ 処理方法

8月8日海幸丸船上にて水槽を使用し清水に各抗酸剤を溶解の上オ2表の如く処理。

Table 2 Treatment

	V C	T
Concentration of antioxidant	1.0%	0.35%
Dipping time	1.5min	2. min

1. 冷　凍　上表の如き濃度の液に夫々の時間浸漬したものを凍結し2回グレーズを行いパツキンケース詰とした。

2. 塩　蔵　冷凍品と同様に処理したものを一般製品通り塩蔵函詰とした。

○ 貯　蔵

冷凍、塩蔵共に−6〜−12°Cの冷蔵庫に保管した。但し12月中旬日本冷蔵小田原冷蔵庫に保管中一部温度上昇し冷凍品中グレーズの脱落したものを生じた。

○ 試験方法

貯蔵中適宜の時期に外観及び化学検査を行つた。

1．外　　観　油焼による著色の有無の程度を（＋．－）の符号にて記録した。

2．化学試験

○試　　料　1）冷凍は各試料魚体採取毎に乱ケークにて1本離れになつたものを出来る限り避けケークを変えた。

2）塩蔵、全部同一箱より適宜採取した。

1）．2）にて得た試料魚体の背鰭先頭より頭部の方へ8cmの間の肉（骨、皮、内臓を除く）より化学試験の試料を調製した。

○表　　現　過酸化物価（POV）を以つて表現する方法に依つた。即ち油脂1gに要するN/500 $Na_2S_2O_3$ 溶液のcc数を以つて示した。

○ＰＯＶ測定法　Tarrが行つた方法に準じた。(2)

○　結　　果

1．冷　凍　魚種別のＰＯＶ，外観の変化は才3～6表の如くである。

Table 3　Effect of VC and T on development of rancidity in frozen red salmon, as determined by POV and appearance.

Treatment	Days stored											
	38		76		107		160		210		291	
	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app
T	1.44	—	1.46	—	2.17	—	4.61	±	2.24	±	3.68	+
V C	1.48	—	1.24	—	2.39	—	5.32	—	3.37	—	17.13	±
control (untreated)	0.187	—	0.466	—	1.62	—	3.58	—	3.25	—	16.86	+

Table 4　Effect of VC and T on development of rancidity in frozen silver salmon, as determined by POV and appearance.

Treatment	Days stored											
	40		79		108		154		208		289	
	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app
T	1.77	—	1.19	—	1.78	—	2.17	—	2.25	—	2.97	—
V C	0.938	—	1.36	—	1.47	—	2.26	—	2.36	—	2.92	—
control (untreated)	2.18	—	1.27	—	1.45	—	2.29	—	2.78	—	8.71	±

Table 5　Effect of VC and T on development of rancidity in frozen chum salmon, as determined by POV and appearance.

Treatment	Days stored											
	44		83		109		158		209		289	
	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app
T	1.51	—	5.17	—	3.40	—	5.75	+	5.98	+	7.94	+
V C	1.64	—	1.63	—	2.68	—	4.95	±	8.16	±	8.04	±
control (untreated)	1.33	—	1.13	—	2.93	—	2.25	++	6.77	+++	16.44	+++

Table 6 Effect of VC and T on development of rancidity in frozen pink salmon, as determined by POV and appearance.

Treatment	Days stored											
	48		81		111		155		211		290	
	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app
T	4.05	—	8.31	—	10.00	—	10.33	±	3.05	+	61.17	+++
V C	2.56	—	5.49	—	3.88	—	5.37	±	14.77	+	23.26	++
control (untreated)	2.93	—	6.85	—	2.88	—	9.29	±	5.49	+	12.92	++

2. 塩 蔵 魚種別の POV. 外観の変化は次7～9表に示す。

Table 7 Effect of VC on development of rancidity in salted red salmon, as determind by POV and appearance.

Treatment	Days stored									
	123		179		221		263		312	
	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app
V C	82.25	++	52.04	++	60.59	+++	93.27	+++	161.15	++++
control (untreated)	13.87	+	22.31	+	16.37	++	43.48	++	78.78	+++

Table 8 Effect of T on development of rancidity in salted silver salmon, as determind by POV and appearance.

Treatment	Days stored									
	124		179		222		263		313	
	POV	app	POV	apd	POV	app	POV	app	POV	app
T	32.21	+	28.91	+	43.57	++	52.42	++	83.53	++
control (untreated)	12.09	+	52.99	++	57.69	++	105.87	+++	144.44	+++

Table 9 Effect of VC on development of rancidity in salted pink salmon, as determind by POV and appearance,

Treatment	Days stored									
	125		180		222		264		313	
	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app
V. C	58.75	++	71.40	++	133.07	+++	92.22	+++	108.43	+++
control (untreated)	67.87	++	155.72	++	194.94	+++	265.14	++++	161.99	++++

考　　察

この実験に於ける対照は処理品との同一条件に依つて対照とされたものではなく、唯単に抗酸化剤を使用して居ない製品と云うだけで全く別箇に入手したもので、処理されたものと対照との比較は困難であつた。又過酸化物価が貯蔵日数の進むにつれて変化する傾向を比較し両者の差違を見ようとしたが、過酸化物価には魚体の個体差に基づくと見られる凹凸があり、明瞭には抗酸化剤の効力の判定が出来難かつたが、上の結果より見ると、

1. 冷　凍

-6～-12°C と云ふ冷蔵庫としては余り良い条件とは云えない状態でも、グレーズが完全であれば過酸化物価及び外観にも油焼は大して進行しないものと思われた。

グレーズが脱落し、-10°C以上の温度となるときは急激に外観を損じ、油焼が進行して行くのが認められ

た。（白鮭１２月以後）

この低温保持が冷凍品の油焼防止に有効なことは Banks がニシンを用ひ Tarr が鮭に就て認めて居る。結局冷凍の油焼防止はグレーズを完全にして極力低温を維持することが望しい。

2. 塩　蔵

塩蔵の外観の変色、過酸化物価の増加は冷凍とは比較にならぬ程速やかに進行して行つた。

紅鮭は処理と対照とが最初より大きな差があり抗酸化剤の効力に就ては全く不明であつた。

銀、マスに就ては外観、過酸化物価共に抗酸化剤の効力が僅かに認められた。

塩蔵品に於ける高砂配合抗酸化剤使用のものは魚体表面が薄い暗紫色を呈した。これは Gallate と Fe の反応に依るものと考えられる。

要　　約

1. アスコルビン酸、高砂配合抗酸化剤を使用して、北洋鮭鱒の冷凍及び塩蔵に就て油焼防止試験を行つた。
2. 冷凍に於てはグレーズが完全な状態で低温に保管されるときには油焼は殆んど起らないと思われた。
3. 塩蔵に於て抗酸化剤の効力が僅かに認められた。が、
4. Gallate 系の抗酸化剤を塩蔵に使用することは商品価値上好ましくないと考えられた。

終りに試料を作製された海幸丸関係者に深謝する。

文　　献

(1)	Banks A.:	J. Soc. chem. Ind.	56, 13~15	(1937)
	〃	〃	57, 128	(1938)
(2)	Tarr, H. L. A.:	J. Fish Res. Bd. Can.	Ⅶ, 3, 137	(1947)
	〃	〃	〃 237	(〃)
	〃	〃	Ⅶ, 10, 522	(〃)

油燒防止に関する研究 (才2報)

—— 市販抗酸化劑によるイワシの油燒防止 ——

芳賀　裕

STUDIES ON ANTIOXIDATION OF FISHES (II)

—— Antioxidiation of Sardine ——

H. Haga.

Antioxidation experiments were made with isoamyl gallate, propyl gallate, butyl hydroxyanisole, and ascorbic acid on frozen and cured sardines, respectively. In treating cured sardines, good results were obtained with B.H.A.

緒　　言

前報に引続き大量の魚体処理と抗酸化劑選択を目的として、油燒が急速に進むと考へられたイワシを撰び、塩蔵及び冷凍に就て4種の市販抗酸化劑を用ひ、油燒防止試験を行つた。

実　　験

○ 本実験にて使用した抗酸化劑の種類と略号は才1表の加くである。

Table 1　The kind of antioxidants employed.

Abbreviated name	commercial name	composition
L	Linton (Yoshitomi Seiyaku)	Isoamyl gallate
P	Propyl gallate (Takasago Koryo)	Propyl gallate
S	Sustane (U.O.P.)	Butyl hydroxyanisole
V. C	Ascorbic acid (Tanabe Seiyaku)	Ascorbic acid

○ **材料魚**

昭和29年1月21日築地市場に長崎より入荷したマイワシ約140貫、外観は普通鮮度のものであつた。

○ **處　理**

東京五十嵐冷蔵にて1月21日行つた。

○ **処理方法**

1．塩　蔵　材料魚を水槽にて水洗後次の如く浸漬法、混合塩法の2方法に依り塩蔵を行つた。

1) 浸漬法

L.P.S.夫々80gをアルコール約150ccに溶解した溶液を水40kg中に加へ、材料魚15貫を2分間浸漬水切り後直ちに3貫750の塩にて塩蔵する。※

V.Cに依るものはV.C200g,クエン酸200gを水40kg中に溶解してP.L.S.と同様にして塩蔵する。

この処理に依る試料の略号は各抗酸化劑の略号の後へDを付す。即ちLD,PD,SD,VCDとする。

2) 混合塩法

L.P.S.各20gをアルコール約50ccに溶解した溶液を3貫750の塩に噴霧して得た塩に15貫の材料魚を塩蔵。

V.C処理はV.C20gクエン酸20g,を水約50ccに溶解、上と同様に処理する。

符号は各抗酸化劑の略号とする。

以上、1).2) にて処理した各15貫の魚を約6等分して木箱に並べ、蓋をすることなくそのまゝ塩蔵タンクの簀の子の上に並べて置いた。

2．冷　凍

材料魚を水洗後次の如き浸漬法に依つた。

1) L.P.S.各135gをアルコールに溶解した溶液を、水67.5kgに加へ18貫の材料魚を2分間浸漬処理した。※

符号は各抗酸化剤の略号とする。

2) L.P.S.各135gにクエン酸34gを混合の上 1) と同様に処理。※

符号は各抗酸化剤の略号の後にmを付す。即ちPm, Lm, Smとする。

3) VC360g, クエン酸360g (符号VC) 及びVC180g, クエン酸180g (符号VC½) を夫々水67.5kgに溶解の上、1).2)と同様に処理。

上の様に処理したものを夫々約6等分して木箱に並べ直ちに冷凍、その後小田原研究所冷蔵庫に保管した。

※註 L.S.は水に対する溶解度小さく水を攪拌しながらアルコール液を注加したのであるが、沈澱を析出した。

○ 貯　蔵

1) 塩　蔵　五十嵐冷蔵、塩蔵タンクに放置した。(室温)

2) 冷　凍　研究所冷蔵庫 (-6～-10°C) に保管、グレーズは冷水を如露にて散布してかけた。

○ 試驗方法

各6等分した木箱の1箱づつより試料を調製し、前報と同様の方法に依つてPOVを測定した。

外観は全部に順位を附することにより現わした。

○ 結　果

1) 塩　蔵　才2表の如くである。

Table 2 Effect of antioxidants on development of rancidity in salted sardine, as determined by POV and appearance.

Treatment	Days stored												
	1	20		35		48		62		88		106	
	POV	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app	POV	app
control (untreated)	16.20	100.43	5	142.45	7	122.51	8	100.68	9	148.42	9	116.74	9
P		24.52	9	24.35	9	48.91	7	30.93	4	54.61	2	45.65	4
L		23.93	8	53.32	6	81.13	5	42.95	3	59.96	4	71.89	2
S		47.81	4	30.12	3	34.40	2	71.15	1	50.95	1	48.35	1
VC		170.93	3	159.12	2	145.39	4	123.27	6	138.93	8	118.53	8
PD		101.22	6	149.77	5	101.45	7	117.24	7	111.99	5	92.48	6
LD		121.62	7	114.34	8	175.11	9	144.47	8	148.56	6	92.66	5
SD		59.95	2	125.18	4	36.68	3	202.32	2	59.80	3	46.63	3
VCD		144.25	1	173.75	1	154.74	1	141.50	5	113.00	7	101.12	7

2) 冷　凍　才3表の如くである。

Table 3 Effct of antioxidants on development of rancidity in frozen sardine, as determind by POV.

Tretment	Days stored				
	1	28	125	198	318
control (untreated)	21.02	72.78	26.00	125.07	155.10
Pm		10.38	17.70	80.56	40.00
Sm		16.31	11.50	28.44	27.90
Lm		15.01	35.04	33.71	48.75
P		18.79	19.68	17.11	22.17
S		26.58	9.96	33.65	20.28
L		4.03	10.82	18.72	35.73
VC		9.17	48.13	122.62	120.05
VC½		17.40	37.44	110.25	129.57

外観に就て

1) 塩蔵

２０日前後にてP.L.PD.LDの塩が暗紫色に変色して来た。

この頃対照の魚体表面が僅かに着色し始めて来た。

６０日前後にて上の暗紫色の塩の中、直接空気に触れている表面は褪色して来たが、魚体に附着して居る塩は益々濃くなつて来た。

１００日前後にてP,L（特にP）の塩が処々褐色に濃く着色し汚れて見えた。

３０日前後までは、塩を洗ひ落すときは殆んど何れも僅かな着色にて差違はなく、対照が僅かに多く着色し、その頃まではVC. VCDのものゝ色調が特に鮮かであつた。

外観順位中、６２日以後の分は塩を洗ひ落したものについてのであり、7.8.9と云ふ順位は殆んど差は見られなかつた。

2) 冷凍

S・Sm：共に外観は優れて居た。

L：塩蔵の時の様な着色は殆んどなく僅かに３００日前後より着色が見られて来た。魚体は１９０日頃より頭腹部に褐色の着色が出始めた。

P：褐色の着色は頭腹部に２５０日頃より見られたが、それ以前１５０日頃より塩蔵の時の様な紫色の着色が見られた。

VC：外観保持は１００日位まで優れて居たが、１２０日頃より油焼の褐色が見られ、２００日前後よりは対照との差は殆んどなくなつた。

１７０日頃までは解凍後洗つて見ると着変色少く、VC, VC½, Pm対照のみが変色を示して居た。

考察

1. 塩蔵

P.L：結果の如くP.Lを使用したものは２０日前後より外観特に塩が暗紫色に汚れて来て居る。(1)これは表面を洗ふときは鮮かな色を呈し、又POVより見て油焼には関係なく、塩中の不純物又は魚の或る成分とガレートとの反応に依る着色と考へられる。この着色が防止出来ない限りガレート系統の抗酸化剤は外観を尊ぶ魚の油焼防止には使用出来ないものと思われる。

VC：前報にては少しく効果が見られたが、今回は初期に於て外観に好影響を与へて居るが実験半ば頃には何等の効果も示さなくなつて居る。猿谷外(2)はVCは色にのみ効果を与へて居ると述べて居るが、本実験の如く長期になると全く効果を示さない。

S：S使用のものは着色も殆んどなくPOVも低く油焼防止の効果を示し、比較的無難で良いものと思われた。

各抗酸化剤共混合塩法に依る方が浸漬法に依るときよりも効果が大であると思われる。これは抗酸化剤（VCを除く）の水に対する溶解度が非常に小さい為と見られる。

SDのPOVが非常にバラツいてゐるのもこの小さい溶解度の為と考えられる。

2. 冷凍

抗酸化剤にクエン酸を Synergist として添加したが効果は全くなく、却つて単独のときの方が良い結果を示して居る。

グレーズが厚く完全な程油焼は大して進行しないことが前報同様認められた。

要約

1. イワシを使用し冷凍塩蔵の油焼防止試験を行つた。
2. 塩蔵にて混合塩法と浸漬法の２方法を行つたが混合塩法がよい結果を示した。
3. P,Lは著色甚だしく殊に塩蔵には使用不能と思われた。
4. クエン酸の Synergist としての効果は認められなかつた。

5．結局塩蔵にはサステン混合塩に依るのが良いと思われた。

終りに抗酸化剤の入手その他に御配慮を戴いた営業部松崎氏に謝意を表する。

文　　献

（1）　猿谷　：　水産物の油焼に関する研究　（東京水大）　29.4.2
（2）　猿谷他：　日水会誌　20，　58～72　（1954）

油焼防止に関する研究 (才3報)

—— 鯨肉の油焼防止について ——

芳賀　裕

STUDIES ON ANTIOXIDATION OF FISHES (III)

—— Antioxidation of whale meat ——

H. Haga.

Using B.H.A and ascorbic acid as antioxidant, experiments on frozen and cured whale meat of the Antarctic products of 1954 were made. B.H.A. is effective for both frozen and cured meat; however, with the frozen meat it is better to use the dipping method instead of adding the antioxidants in the glaze.

緒　　言

サステン（BHA）その他を使用し才8次南氷洋の塩蔵冷凍鯨肉の油焼防止試験を行つた。

試料は才8次出漁の宮島丸にて作製され、冷凍には赤肉を用ひサステン、アスコルビン酸の浸漬法及びグレーズ法とポチエチレン包装の5種の防止法を行ひ、塩蔵には赤肉、順ノ子、胸板を使用しサステンを防止剤とした。

実　　験

○ 試料作製　昭和29年3月16日

○ 処理方法

1．冷　凍　浸漬法とグレーズ法の2方法にて行つた。

1) 浸　漬　法　才1表の如く処理。

Table 1　Treatment (dipping method)

Antioxidant	Antioxidant concentration	Dipping time	Abbreviated name
Sustane (Butyl hydroxyanisole)*	1/10.000 (in water)	5min	SD
Ascorbic acid	0.2%　(　〃　)	3min	VCD

才1表の如き条件で抗酸化剤溶液に浸漬して後凍結後グレーズを行い、パツキンケース詰とした。

2) グレーズ法　凍結を終つた肉を才2表の如き抗酸化剤含有グレーズ用水にてグレーズ。

Table 2　Treatment (glazing method)

Antioxidant	Antioxidant concentration	glaze	Abbreviated name
Sustane *	5/10.000 (in water)	2	SG
Ascorbic acid	1.0%　(　〃　)	2	VCG

* サステンは少量のアルコールに溶解して使用。

以上の如くグレーズしたものをパツキスケース詰とした。

3) ポリエチレン（略号P）

ポリエチレンにて包装凍結後パツキンケース詰とした。

2．塩　蔵

野漬中の原料肉より適宜採取した肉を原料とした。

用　塩　量　　37%

サステン量　　用塩の0.15%

（サステンは粉末のまゝ用塩に混合）

○ 貯　　蔵

宮島丸にて輸送し研究所到着（5月9日）以後は冷蔵庫（-6～-12°C）に保管。

○ 試験方法

才1．2報と同様外観及び化学試験を行つた。

化学試験

冷凍才1～3回までは同一ケースの肉を用ひ才4回目はそれまで完全に保管した別のケースの肉を用ひた。

試料は40×27×11cmの大いさの肉より10×13.5×11cmの大いさの塊を切り取り、直接空気に触れた表面より約1cmの厚さの肉を試料とした。

塩蔵　各種別の肉塊の表面より約1cmの厚さの肉を用ひた。

上の如き試料に就き才1報の如き方法にてPOVを測定した。

○ 結　果

1．研究所到着時の外観その他

1）冷　凍

VC．対照、S共グレーズの脱落した角が僅かに褐色を呈した程度で、肉色は何れも鮮かな色を示し異臭も感ぜられなかつた。Pは脱血が不充分であり血液が表面にて凝固して黒味を帯びた色を呈し、肉内部も黒く汚れた感じを与へた。甚だしい箇所にては2cm³位の大いさの血の塊となつて居る処があつた。

試食に際してS使用の表面が微かに芳香族系の臭（味）を感じさせた。

2）塩　蔵

色は何れも褐色の処があり油焼の始つて居ることを示して居た。赤肉殊に対照にあつては硝石使用の為その侵入した部分（表面より3cm位）までは色が黒味を帯びた紫系統の色を示し、内部のみが赤い色を呈して居り、特に表面は一面にカビが生じたと思われる位に緑褐色になつて居た。

2．貯蔵中に於けるPOVの変化

1）冷　凍　才3表に示す。

Table 3　Effect of V.C, S and wrapping material (polyethylene film) on development of rancidity in frozen whale meat, as determined by POV.

Teartment	Days stored			
	62	127	183	255
S	36.7	71.7	60.6	26.9
SG	33.0	135.3	109.6	95.8
VC	37.7	119.9	103.4	158.2
VCG	98.5	156.9	209.4	103.9
P	70.4	137.6	222.4	114.7
control	93.2	156.2	141.5	92.4

note. Eeach samples till 183 days were same blocks of meat in same packing cases respectively, but 255 days' samples were other complete packed meats.

2）塩　蔵

各肉種別POVの変化は才4～6表に示す。

Table 4　Effect of S on development of rancidity in salted whale meat, as determind by POV.

Treatment	Days stored					
	66	95	133	165	203	260
S	103.5	243.6	200.0	295.1	253.7	102.5
control	257.2	404.4	338.1	381.4	265.2	165.8

Table 5 Effect of S on development of rancidity in salted ventral meat, as determined by POV.

Treatment	Days stored					
	66	96	133	164	203	261
S	20.7	25.6	45.2	56.8	105.3	136.8
control	157.5	153.1	183.4	180.0	197.1	217.8

註 Table 5：須ノ子

Table 6 Effect of S on development of rancidity in salted pectoralis meat, as determind by POV.

Treatment	Days stored					
	67	97	132	165	204	261
S	18.5	33.0	35.0	59.8	156.5	119.4
control	25 5	36.5	53.6	53.7	114.8	132.2

註 Table 5：胸板

3. 終了時に於ける外觀

1) 冷 凍

S , SG ：SGは肉表面特に各陵の附近は褐色となり油焼の進行を示してゐたが、Sは角又は陵の一部が処々褐色となつて居たが、肉表面の大部分の変色は極く少く味臭も全く変化は見られなかつた。

VC, VCG：対照と殆んど変らず表面全体が黄褐色となつて居り、僅かにグレーズの極端に厚い処のみが淡い変色で止つて居た。

対 照：全表面とも黄褐色に変色して居た。

P ：黒味がかつた色が汚れた黄褐色になつて居た。

2) 塩 蔵

S 処 理：各肉種共変色はして居たが対照とは異なり遙かに変色程度が少なかつた。

対 照：各種類共ひどく油焼けをし完全に変色し、特に"須の子"の変色が甚だしい様に見られた。

考 察

1) 冷 凍

S, VC共にグーズ法が浸漬法に劣るのは一旦凍結して、後抗酸化剤含有水にてグレーズを行つても抗酸化剤が直接肉に触れず浸透もしない為と考へられ、結局S浸漬法が最も良好な結果を示した。

ポリエチレン包装は空気を残さず包装することが難しく、又この試料の様に脱血が不充分であるときは色を非常に悪くして居る等の欠点がある。然も残存空気に依るか否かは不明であるが、油焼も相当進んでゐると見られた。

才4回測定の試料が上に述べた様に、それまで全く手を付けてゐないカートンケースに完全に詰められたものでグレーズも相当着いてゐるものであるが対照、VC使用のものが油焼を来たして居る処を見ると冷凍鯨肉の場合は、前2報の鮭鱒、イワシと異なり、グレーズのみにて油焼を防止することは困難と思われる。( )

2) 塩 蔵

何れの肉の種類にても外觀、POV共にS処理のものが優れ、明らかに抗酸化剤の効果を示して居た。

要 約

1) 南氷洋冷凍及塩蔵鯨肉の油焼防止試験を行つた。

2) 冷凍に於てはグレーズ法より浸漬法の方が効果のあることを知つた。

3) ポリエチレン包装は種々の点で難点が多い様に見られた。

4) 冷凍塩蔵を通じてサステン使用が最も効果あるものであることを知つた。

終りに、材料を作製された柿本氏始め宮島丸関係者に深謝する。

文　　献

(1)　田中和夫：南氷洋鯨肉に関する研究発表　　29.10.2

油焼防止に關する研究（才4報）

—— 紅鮭の油焼防止に就て ——

芳賀　裕

STUDIES ON ANTIOXIDATION OF FISHES (Ⅳ)

—— Antioxidation of Red Salmon ——

Hiroshi Haga.

Using BHA as antioxidant, experiments on the frozen and salted salmon of the North Pacific products in 1954, respectively, were carried out.

BHA is effective for the salted salmon, but a yellowish brown compound thought to be one of iron is formed on the surface of the fish.

緒　　言

才1報にて行つた鮭鱒油焼防止試験にては、アスコルビン酸が僅かではあるが効果を示した。その後サステン（BHA）の酸化防止能の大きいことが知られ、且つ才2，3報に於てこの点を確め得たので、昭和29年度北洋出漁の宮島丸にてサステンを使用して、冷凍及び塩蔵紅鮭の油焼防止試験品を作製試験を行つた。

実　　験

○ 試料作製　昭和29年7月26日

○ 原料魚種　紅鮭

○ 処理方法

1）塩　蔵

A：サステン75g．クエン酸15gを、アルコールに溶解したものを1貫匁の塩に噴霧して混合、更に3貫匁の塩を加えて4貫匁となし宮島丸に積込み、これに現地にて18貫匁の塩を更に混合、84貫匁の原料魚を塩蔵した。

用　塩　量	26.2%	
サステン濃度	9/10.000	（塩に対し）
〃	2.4/10.000	（魚重に対し）

B：Aと同様のサステン、クエン酸を船上にて塩に混合。

C：対照

2）冷　凍

A：サステン液に浸漬後更にサステン液にてグレーズを施した。

浸　漬　液　サステン37.5g．クエン酸7.5gのアルコール溶液を水1石に溶解。

サステン　0.02%　　浸漬時間　5分間

グレーズ用水　浸漬液と同様の濃度の液を用う。

以上にて50貫匁の原料魚を処理、パツキンケース詰とした。

C：対　照

○ 試験方法

外観及び化学試験を行つた。

化学試験は前報まで通りＰＯＶを測定した。

更に今までの報告に於てＰＯＶと外観とが平行を示さなかつたが、酸化酸（ＯＡ）が比較的よく油焼の状態を示すと云う報告(1)があつたので、ＯＡをも測定した。

ＯＡ測定はソックスレーにて抽出した油について常法通り行つた(2)。即ち油脂1g中に含有するＯＡ量を百分率を以て示した。

化学試験の試料は、1）冷凍 測定毎にケークを変えて魚体をとり、その全腹肉を用い調製し、2）塩蔵にては1～3回測定は同一箱より4～5回は他の同一箱の魚体を使用し、冷凍と同様全腹肉より試料を調

製した。

○ 結　果

1. 五十嵐冷蔵保管中の外観、10月6日。

1) 塩蔵：A，B共に頭下部、胸鰭より腹前半部にかけて黄褐色を呈していた。CはA，Bに比し外観は美しく変色は少なかつた。

然しA，B共に腹内側は美しい紅鮭特有の色を示して居たが、Cは褪色が内側半分位に進んで居た。切口の状態を見ると、A，B共に鮮紅色であるが、Cは皮及び腹内側共2～3mmの幅にて黄色に褪色して居た。

2) 冷凍：A，C共に全く変化は見られなかつた。

2. POV，OAの変化

1) 塩蔵：才1表に示す。

Table 1. Effect of sustane on development of rancidity in salted red salmon, as determined by POV and OA.

Treat-ment	Days stored									
	106		148		178		217		253	
	POV	OA	POV	OA	POV	OA	POV	OA	POV	OA
A	21.04	0.58	18.76	0.60	21.91	0.72	18.84	0.77	23.70	0.78
B	20.52	0.56	15.45	0.51	33.00	0.66	21.57	0.63	44.29	0.63
C	23.41	0.59	18.51	0.64	26.37	0.86	56.48	1.18	56.12	1.41

2) 冷凍：才2表に示す。

Table 2. Effect of sustane on development of rancidity in frozen red salmon, as determined by POV and OA.

Treat-ment	Days stored					
	112		209		255	
	POV	OA	POV	OA	POV	OA
A	1.98	0.53	11.93	0.50	8.33	—
C	2.38	0.43	9.11	0.78	10.33	—

3. 終了時に於ける外観

1) 塩蔵：A，B共に余り変化はないが腹内側の褪色が見られて来た。

Cは腹部表面黄褐色となり腹肉は全く褪色して居た。

2) 冷凍：A，C 共にグレーズの完全なものは大した変化はないが、Cに少しく着色が見られ且グレーズの脱落したものは相当油焼が進んでいた。

考　察

(1) 塩蔵のサステン使用のものは最初より外観が変色した様に見えたが肉内部の状態、POV，OA値より見て油焼に依るものではないと思われる。才2報に於てプロピールガレート等ガレート系のものが着色することを見たが、敦賀等[3]が報告している如く、サステンはOH基を持つ為Fe等に依る着色と考えられる。

(2) 冷凍に就ては両者余り差はなくグレーズ低温保持が有効であることを再確認した。

(3) 酸化酸に就て：イワシの煮干等に就てOAがPOVより以上に油焼に平行すると云うことでOAの測定が主張されて居るが、上の結果より見ると鮭の場合値が小さく、250日の貯蔵に於ても1.4位（対照）で判定には困難であり、POVは凹凸はあるが、POVに依る方が適当ではないかと思われる。

要　約

1. サステンを使用して紅鮭塩蔵冷凍の油焼防止試験を行つた。

2. ＰＯＶの外ＯＡも測定したが、鮭の油焼判定に適用することは難しいと思われた。
3. 塩蔵にてサスデン処理は魚体表面に僅かに黄褐色に着色したが、これはFe等との反応に依るものと考えられた。

終に材料を作製された宮島丸関係者に謝意を表する。

文　　献

(1) 安　藤：水産物の油焼に関する研究（東京水大）　29.4.2
尾谷外：昭和29年度水産学会
(2) 上野，岡村：油脂実験法　P.285.（1948）
K. A. Williams：Oils, Fats and Fatty Foods　p.120.（1950）
(3) 敦賀外：内海水研報　6，111（1954）

抹香鯨油の研究（才3報）

—— 高級アルコールよりの石鹸の生成 ——

藤井　久、森　幹男

STUDIES ON SPERM WHALE OIL (III)

The production of soap from higher alcohol

By Hisashi Fujii and Mikio Mori

Soap was made with alkali from sperm wax or cetyl alcohol. In this case, the reaction progressed easily both under or atmospheric pressure at approximately 270°C, but the quantity of alkali influenced the reaction rate.

緒　　言

従来抹香鯨油の処理はこれを苛性ソーダにて鹸化し、蒸気蒸溜に依つて高級アルコールを捕集しているが、本実験では抹香油を全部石鹸として利用する場合の条件を見た。

才一級アルコールを無水苛性アルカリと共に強く加熱すると容易に酸化されて、相当する脂肪酸のアルカリ塩を生ずることは古くより知られて反応[1]で次の様な反応式が与えられる。

$$C_nH_{2n+1}CH_2OH + KOH \rightarrow C_nH_{2n+1}COOK + 2H_2$$

この反応は鎖アルコールの構造を知る上にも用いられる反応の一つであり、発生する水素量から定量にも用い得る反応である。

しかしこの反応に就て実験を行う場合の文献は少く外国特許[2][3][4]が僅かあるのみである。

実　　験

試料はセチールアルコール（不鹸化物量 100%）及抹香鯨油を減圧蒸留し、比較的 wax 分が、元の抹香油より多くなつたもの（不鹸化物量 47.2%）を用いた。

内容1.2立の振盪式横型オートクレーブに試料及び所要の無水苛性カリを入れ加熱振盪して反応せしめた。温度は280°C及び330°Cにて行つたが、280°Cに達するに2～2.5時間を、330°Cには3～3.5時間を要した。次の表中の反応時間数はこれ等の温度まで上昇するに要した時間をも含まれた時間で表わされているので、実際の反応した時間はそれだけ短いことになる。反応は温度が上昇し270°C 前後になるとオートクレーブの圧力が急激に上り、水素の発生が盛んになつたことを示し反応の急激な開始を知ることが出来る。最後の一つの試料（No.12）ではオートクレーブでなく銅製フラスコを用い開放で行つた。

反応終了後は、稀塩酸で分解し水洗を繰返し酸性反応が消失後、乾燥してその酸価及び不鹸化物量を測定した。反応率は生成物の不鹸化物量と初めのそれとの比から求めた。

実験条件及び結果は次表の如くである。

Table 1. The conditions of reaction and the results.

No.	Samples		KOH	Temp.	Time	Decompd. Product with HCl		Rate of Reaction
	Kinds	Weight(g)	(g)	(°C)	(hrs)	Acid Value	U.S.M.(%)	(%)
1	Cetyl Alcohol	157	80 (2.0)	280	3	182.4	9.4	90.6
2	〃	110	28 (1.1)	〃	4	174.5	13.4	86.6
3	〃	100	25 (1.1)	〃	6	174.7	11 9	88.1
4	Distd.Sperm Wax	〃	25 (1.1)	280	4	163.0	10.9	76.9
5	〃	〃	〃	〃	8	162.0	8.3	82.4
6	〃	〃	35 (1.5)	〃	4	189.1	6.5	86.2
7	〃	〃	〃	〃	8	189.8	4.2	91.1
8	〃	〃	25 (1.1)	330	4	182.5	10.7	77.3
9	〃	〃	〃	〃	8	161.6	12.2	74.2
10	〃	〃	35 (1.5)	〃	4	204.1	3.9	91.7
11	〃	〃	〃	〃	8	199.4	2.4	94.9
12	〃	〃	25 (1.1)	280	2.5	191.1	4.9	89.6

※　（ ）……Ratio of equivalent KOH

結果及考察

反応の温度、時間及びアルカリの量を変化せしめて行つたのであるが、温度に於てはNo. 4とNo. 8, No. 6とNo. 10に於て比較することが出来る。前者に於ては僅かに温度の高い方が良いが、後者に於て5.5%の反応率の差がある。

時間に於てもNo. 8. No. 9の関係を除いては総て長い程反応率を増していることも当然であろう。此の反応を促進せしむる最も大きな要素はアルカリの量であろう。No. 4とNo. 6, No. 8とNo. 10, No. 5とNo. 7等いずれも他の条件は等しいのであるが、アルカリの量が1.1倍と1.5倍との異いに依つてかなり反応率が上昇していることを見ることが出来る。

No. 12に於ける開放で反応さしたものも、270°C前後になるとオートクレーブと同様に急激に反応して来、生成物は粘稠となり、水素ガスを盛んに発生し発泡して来るが、遂には固化し攪拌不能の状態になる。反応それ自体は水素を逃がすためか、かえつて早く進む様で2.5時間で約90%の反応率を示している。しかしこの場合の反応生成物はオートクレーブで行つたものと異なり黒褐色を呈し外観は悪かつた。外気の影響を受けたのであろう。

何れの場合にもアルコールからアルカリに依つて容易に石鹸になり得ることを知り得た。このことは普通の抹香油の鹸化蒸溜の際にもこの反応が一部に於て生じているであろうことが容易に考えられることであるし、鹸化蒸溜の際の著しい発泡の一因子とも考えられ、又高級アルコールの収量の減少等はこの反応に依つて説明し得ることである。

総括

(1) 高級アルコールは加圧下、或は開放下に於ても容易に石鹸に変えることが出来ることを知つた。

(2) 反応温度は270°C以上であればさして高温を必要とせず短時間で反応率90%以上に達する。

(3) 反応は所定温度以上であれば苛性アルカリ量が大きく影響を及ぼしている。

(4) 抹香油の鹸化蒸溜の際、アルカリを過剰に使用することに依つて生ずる発泡の一因子とも考えられる事及び高級アルコールの収量の減少をこの反応によつて説明することが出来る。

文献

(1) Dumas and Stass. Ann., 35. 129 (1840)

(2) Compania Industrial, S. A. Brit. 572.414, Oct. (1945)

(3) G. Schmidt and Carls Edwards, U.S. 2.393.421, Jan. 22, (1946)

(4) 〃 U.S. 2.492.940, Dec. 27, (1949)

鯨油の榮養価に関する研究 (第4報)

—— Glyceride と Methylester の比較 ——

藤井 久、大倉俊一、森 幹男

STUDIES ON THE NUTRITIVE VALUE OF WHALE OIL (IV)

—— Comparison of nutritive values of glycerides and methylesters ——

Hisashi Fujii, Shunichi Okura and Mikio Mori

The nutritive values of whale oil, hydrogenated whale oil by Cu catalyser, hydrogenated whale oil by Ni catalyser, and the methylesters, thereof, were compared respectively. The order of nutritive values of glyceride did not agree with that of methylester.

緒 言

才3報[1]に於て報告した如く、抹香油を分子蒸溜に依つて wax 部と glyceride 部に分離し、glyceride 部ではその脂肪酸を採つて glyceride を合成してその各々を試験に供したのであるが、予想に反し長須鯨油或はその硬化油にも劣る結果を得た。これは抹香油自体の脂肪酸組成に依るものか、これを蒸溜する際に受ける加熱に依る変化か、或は glyceride を合成する際に 250～300°C にも加熱されるための変質に依つて悪くなるのではないかとも考えられるので、この点を確めるため、比較的低温度で容易に合成出来る methylester に依つて試み様としたが、methylester の栄養価の順位が果して glyceride の順位と同様となるか何うかは甚だ疑問の存するところであるので長須鯨油、長須硬化油（硬質・軟質）等を用びて glyceride とその methylester との栄養価の比較をなした。

河合[2]は天然油脂の ethylester の栄養価を比較し原油に稍劣る程度であるとし、尾崎[3]は脂肪酸の methyl-ester 及び ethylester の試験をなし、そのglyceride に比し稍劣る程度で methyl 自体の毒性は殆んど示されないことを報告しており、methylester の3倍の分子量が殆んど glyceride に等しいことから methylester を選んで見たのである。しかし後記する如く本実験の結果から見れば、前記の油脂の glyceride の栄養価の順位と ester の順位とを総てにわたつて平行的にすることは出来なかつた。この原因が何に依るかは明確ではないが吾々の予想には一致しなかつた。それ故抹香油の脂肪酸を他の油脂と比較する場合、methylester にして比較すると云うことには再検討を要することとなつた。しかしこゝでは予備試験とも云うべきものであつたが一応報告する。

実 験

試料調製

才3報に報告された同一物である長須鯨油、この鯨油の H. Adkins 触媒に依る軟質硬化油（以下Cuで表す）及び Ni 触媒に依る硬化油（以下 Ni で表す）とこれ等の各々の混合脂肪酸の methylester とを試料とし、対照としてバターを用いた。

Methylesterの調製

原料油を常法に従い酒精加里液で鹸化し、稀塩酸にて加水分解し精製して混合脂肪酸を得、この脂肪酸 100 部に無水 Me-OH 200部、硫酸2部を加えて 90°C で15時間反応せしめ methylester を作り、水洗、脱酸、及び活性白土に依る脱色精製をなした。

この場合の各々の収量は次の如くであつた。

長須鯨油の Me-ester	94.6%
Cu-鯨油の 〃	94.7%
Ni-鯨油の 〃	92.9%

試験に用いた glyceride 及びMe-ester の性状は才1表の如くである。

Table 1. Properties of oils used in the experiment.

Samples	A. V.	I. V.	S. V.
Whale oil Glyceride	2.14	111.4	191.7
Whale oil Me-ester	1.94	110.7	190.6
Cu-Whale oil Glyceride*	0.24	67.6	192.3
Cu-Whale Me-ester	0.61	66.5	191.5
Ni -Whale oil Glyceride*	0.55	54.2	191.8
Ni-Whale oil Me-ester	1.29	53.7	191.2
Butter Glyceride	3.41	34.4	233.6

* Hydrogenated by Cu or Ni Catalyser.

動物飼育試驗

白鼠雌雄各々3匹計6匹を乱数表に依つて各試料油に配し、その体重増加量を見た。

飼育期間　昭和27年12月20日より42日間

基本飼料　精製馬鈴薯澱粉 5.0g (66%)　乾燥ビール酵母 0.4g (5.0%)

精製鯨肉ミール 1.1g (14%)　マツカラム塩 0.4g (5.0%)

肝油（アルコール溶液）　1 滴

上記基本飼料のみで飼育し、体量が恒量となつた時油脂試料 0.7g (10%) を夫々に与えた。

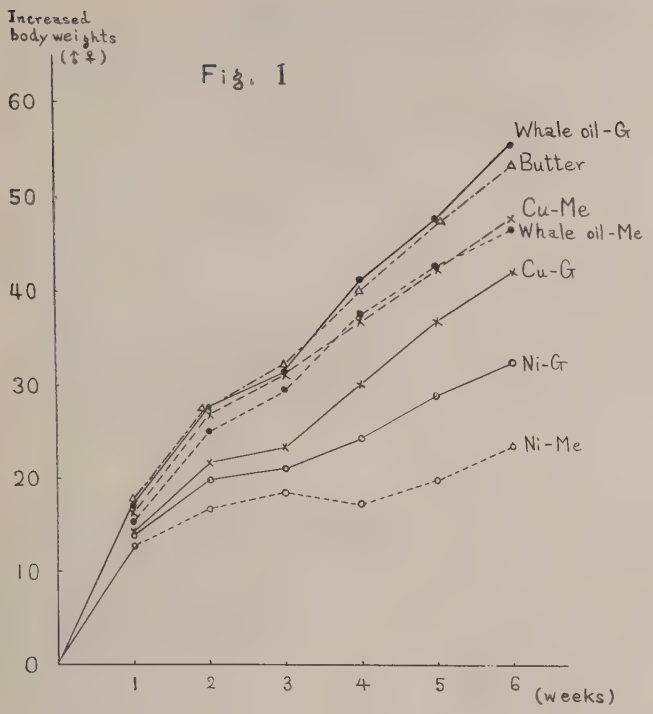
各週毎に於ける体重増加量は第2表及第1図の如くである。

Table 2. Increased body weights every week.

Samples		Original weights W 0	Increased body weights (Gr) W 1	W 2	W 3	W 4	W 5	W 6	mean
Whale oil Glyceride	♂	38	14	27	33	40	47	53	
		40	23	37	40	48	53	68	60
		33	16	25	33	42	50	57	
	♂Total		53	89	106	130	155	180	
	♀	33	21	34	39	47	54	60	
		29	17	28	34	43	55	56	55
		29	16	26	28	37	44	49	
	♀Total		54	88	101	127	153	165	
	Total		107	177	207	257	308	345	57.5
Whale oil Me-ester	♂	38	19	31	35	42	52	55	
		39	17	25	30	40	44	47	47
		32	12	24	27	36	38	39	
	♂Total		48	80	92	118	134	141	
	♀	29	21	32	38	47	52	56	
		40	17	30	33	42	51	52	50
		38	11	21	29	35	41	42	
	♀Total		49	83	100	124	144	150	
	Total		97	163	192	242	278	291	48.5
Cu-whale oil Glyceride	♂	40	14	24	22	30	39	41	
		34	11	19	21	26	31	37	33
		35	13	19	24	31	37	36	
	♂Total		38	62	67	87	107	114	
	♀	32	17	30	32	36	45	51	
		32	17	23	28	34	44	49	50
		32	18	29	32	40	47	51	
	♀Total		52	82	92	110	136	151	
	Total		90	144	159	197	243	265	44.2

Table 2. Continued.

Samples		Original weights	Increased body weights (Gr)						
		W 0	W 1	W 2	W 3	W 4	W 5	W 6	mean
Cu-whale oil Me-ester	♂	45	19	33	36	41	50	53	51
		50	20	35	40	45	51	56	
		33	17	27	32	38	39	44	
	♂Total		56	95	108	124	140	153	
	♀	31	16	25	30	36	42	48	49
		39	17	32	39	44	52	55	
		31	13	23	26	33	42	43	
	♀Total		46	80	95	113	136	146	
	Total		102	175	203	237	276	299	49.8
Ni-whale oil Glyceride	♂	35	16	26	26	30	36	38	37
		33	11	19	21	23	31	31	
		40	18	31	31	33	40	43	
	♂Total		45	76	78	86	107	112	
	♀	34	17	23	23	26	30	31	31
		30	11	14	18	22	25	27	
		31	15	20	24	28	33	36	
	♀Total		43	57	65	76	88	94	
	Total		88	133	143	162	195	206	34.3
Ni-whale oil Me-ester	♂	35	15	21	23	23	25	26	23
		38	16	19	20	22	25	29	
		33	9	12	14	14	15	15	
	♂Total		40	52	57	59	65	70	
	♀	36	17	26	31	8	25	29	28
		37	14	19	21	25	31	34	
		37	9	17	18	19	21	20	
	♀Total		40	62	70	62	77	83	
	Total		80	114	127	121	142	153	25.5
Butter	♂	30	24	39	45	53	63	69	59
		38	17	28	29	39	46	52	
		39	17	30	35	44	52	55	
	♂Total		58	97	109	136	161	176	
	♀	23	19	28	33	44	51	51	53
		53	17	27	37	40	48	55	
		32	16	26	30	38	48	52	
	♀Total		52	81	100	122	147	158	
	Total		110	178	209	258	308	334	55.7
Negative Control	♂	38	3	4	4	2	5	5	1
		50	0	5	5	3	5	3	
		43	0	- 2	0	2	0	- 3	
	♂Total		3	6	9	7	10	5	
	♀	39	1	4	3	4	6	1	3
		36	- 1	0	1	2	1	- 1	
		30	1	2	4	4	6	8	
	♀Total		1	6	8	10	13	9	
	Total		4	13	17	17	23	13	2.2



消化率

飼育期間中、初期、中期、末期と10日間づつ3期に分けて各個体毎に排泄物を集め、その粗脂肪を定量して Negative control のものとの差に依つて消化率を計算し、その雌雄別平均値を次3表に表した。

Table 3. Digestibility.

Period		Butter-G.	W.-G.	W.-Me.	Cu. W.-G.	Cu.W.-Me.	Ni. W.-G.	Ni.W.-Me.
Early	♂	95.8	100.5	99.0	97.9	98.1	92.6	87.2
10 days	♀	95.8	99.9	98.8	98.5	97.5	90.1	89.4
(Dec. 22~31)	Mean	95.8	100.2	98.9	98.2	97.8	91.4	88.3
Middle	♂	97.8	100.6	99.8	99.7	96.1	91.4	94.6
10 days	♀	98.0	101.4	99.1	100.9	98.4	91.3	83.8
(Jan. 10~17)	Mean	97.9	101.0	99.5	100.1	97.3	91.4	89.2
Last	♂	99.0	100.4	100.3	99.7	98.6	96.4	93.5
10 days	♀	96.7	100.8	99.9	99.8	99.3	96.1	92.1
(Jan.24~Feb.2)	Mean	97.9	100.6	100.1	99.7	99.0	96.3	92.8
	Total Mean	97.2	100.6	99.8	99.3	98.0	93.0	90.1

この飼育試験期間中の飼育室の最低、最高温度表は次2図の如くである。

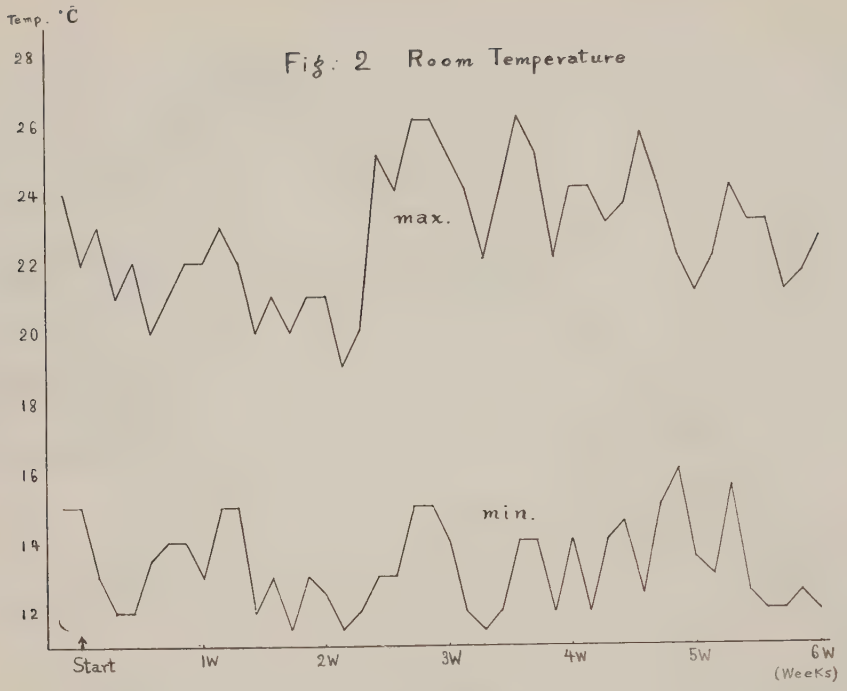


Fig. 2 Room Temperature

結果及び考察

供試油の体重増加量を才2表に依つて見ると才4表の如くなる。

Table 4. Increased Body weights (Gr and %).

	Increased weights (Mean)	Butter=100
Butter-G.	56.0gr	100.0%
Whale oil-G.	57.5	102.6
Whale oil-Me.	49.0	86.6
Cu. Whale oil-G.	44.0	82.1
Cu. Whale oil-Me.	50.0	89.2
Ni. Whale oil-G.	34.0	60.7
Ni. Whale oil-Me.	25.5	45.5

長須油及び、Ni-長須鯨油では予想通りGlyceride が methylester より栄養価は大であつたが、Cu-長須鯨油では逆の結果となつた。これは methylester にすることに依つて融点の低下が起るためと一応考えても、Ni-長須油の場合と矛盾することで容認することは出来ない。才2表を雌雄別に検すると雌雄に著るしい差のあることが解る。雌だけの場合は Glyceride と methylester と殆んど同じか寧ろ稍 Glyceride が勝つて居り、Glyceride を供した雄が特に劣つて居るために生じた結果である。即ちこの雄群に何等かの原因で成長を悪くならしめたものがあつたのではないかと考えられる。

消化率の点では夫々 Glyceride の方が methylester より一致して稍勝れている。

要約すれば大体に於て Glyceride が methylesterより栄養価大であるとは想像はされるが断言することは出来ない結果となつたので methylester のみの比較で、油脂の栄養価を比較することは危険である。

文　　献

(1) 藤井，大倉　：日本水産研究所報告　才3号，18.　(1954)
(2) 河合，吉田，石地：衛生化学　vol. 10, 203.　(1938)
(3) 尾崎　：農化　vol. 3, 977.　(1927)
〃　vol. 8, 1287.　(1932)

鯨油の榮養価に関する研究 (才5報)

—— 抹香鯨油及び酸化大豆油に依る Seborrhea ——

藤井　久、大倉俊一

STUDIES ON THE NUTRITIVE VALUE OF WHALE OIL (V)

—— Seborrhea caused by sperm whale oil and oxidized soya oil ——

Hisashi Fujii and Shunichi Okura

The occurence of seborrhea in rats fed on sperm whale oil is already known. In our experiment it was found that the rats fed on oxidized soya oil have the same symptoms which were especially notable when fed on a diet of 20% oil content. The daily feeding of 10gamma of biotin brought about no relief.

緒　　言

才3報[1]に於て長須鯨油及びその硬化油等に就ての栄養試験の結果を報告したが、その際大豆油20%供与の飼育試験をも行つたのであつた。その大豆油群のものでは、眼瞼の脱毛や体部の脱毛が起り、又体毛がべとついたりする現象が見られ、6匹中1匹は7日目に、他は16日目に都合2匹が死亡し、体重増加量も長須鯨油に比し悪かつた。それ故これは異常現象であることを認めて一応報告を保留したのであつた。その後この大豆油を検した処過酸化物が非常に多く34..0cc/g (N/100チオ硫酸ソーダ) であることが解り、油脂の酸化に依る現象ではないかと考えたのである。

これ等の現象は、抹香鯨油に依つて佐藤[2]、梁川[3]が認めている Seborrhea に似ており、丹下[4]は Riboflavinを与えず多量に脂肪を与えると Seborrhea 類似症状を呈し Riboflavin 給与に依つて治癒するとした現象にも似ている。脱毛等の症状に就ては吉田[5]も鱈或は鮫の肝油毒として報告している。後に金田、石井[6]は高度不飽和酸のエチルエステルの酸化したものは同様の現象を起し栄養的に不良なることを報告している。この様に酸化された油脂に依つて起る症状が抹香油に依つて起される Seborrhea と現象的に如何に類似しているかを観察するため、又酸敗された油脂は biotin を破壊する[7]ことも知られ、この症状が biotin 欠乏症にも似ているので biotin を投与してその影響を見た。

実　　験

才1回目飼育試験

試　料　原料の大豆油は既に酸化されていたが、更に酸化させるために 60°C で 8 時間空気を吹込んで酸化大豆油を得た。(予備試験に依つてこの条件は決められた。)

試料とされた油脂の一般性状は才1表の如くである。

Table 1. Properties of oils used in the experiment.

	A. V.	S. V.	I. V.	P.O.V.	U.S.M.
Sperm blubber oil	0.6	135	76	6.4	38%
Oxidized Soya oil	1.4	199	119	57.4	—
Original Soya oil	—	—	131	34.0	—

飼育期間　1952年8月30日より

基本飼料

精製馬鈴薯澱粉	4.5gr	(63%)
精製鯨ミール	1.0gr	(14%)
干燥酵母	0.3gr	(4%)
マツカラム塩	0.3gr	(4%)
肝油アルコール溶液	1滴 30 U.S.P.	

基本飼料に試料油1gr (14%) を加えて飼育し、基本飼料のみの Negative control と比較した。

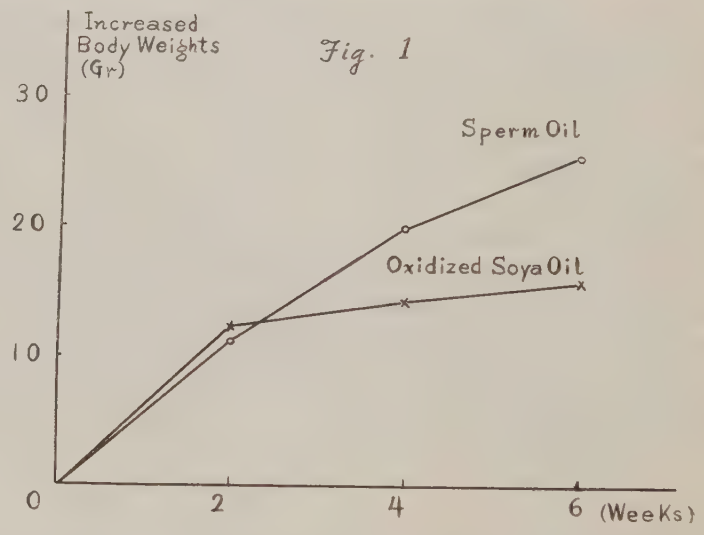
Table 2. Increased body weights.

	Start	W 1	W 2	W 3	W 4	W 5	W 6	W 7	W 8	W 9
Sperm ♂	123	121	125	126	123	113	113	114	110	104
oil ♀	110	111	118	124	125	117	119	116	119	110
Oxidized♂	118	128	123	117	114	113	100	101	111	117
Soya oil ♀	96	96	102	101	102	97	93	92	107	111
♂	105	100	101	97	95	80	73	64	Dieb after 49days	
Nega- ♂	102	99	95	90	88	77	71		〃 45 〃	
tive♂	117	111	107	102	102	87	78		〃 46 〃	
Control ♀	93	91	90	86	84	77	75	68	〃 55 〃	
♀	86	82	84	81	81	73	69	64	〃 52 〃	
♀	111	103	101	97	95	90	85	79	72 〃	59 〃

才2表は体重変化表であり、これに依つて Negative control との相対体重増加量を図示したのが才1図である。

絶対的な体重は表の如く減少しているが、相対的に考えると Negative Control では7週間以後死亡したものが続出したが体重は増加し、特に抹香油に於ては良好であつた。しかし脱毛或は Seborrhea症状は顕著ではなかつたが多少とも認められ、次の様な出現状態であつた。

Fig. 1



	脱毛	Seborrhea状症 (+)	Seborrhea状症 (++)
抹香皮油	7日目	20日目	24日目
酸化大豆油	10〃	30〃	

この飼育試験に於て使用した白鼠は成長しすぎたものであつたので、40～60gr程度の鼠を用いて才2回目の試験を行つた。

才2回目飼育試験

試　料　第1回目に同じ。

飼育期間　1953年4月29日より

基本飼料

精製馬鈴薯澱粉	5.0gr	(62.5%)
精製鯨ミール	1.2	(15.0%)
干燥酵母	0.4	(5.0%)
マツカラム塩	0.4	(5.0%)
鰮肝油アルコール溶液	1滴 30	U.S.P.

上記基本飼料に供試油を1.0gr (12.5%) を加え試験した。

この飼育試験の体重増加結果は第3表及び才2図の如くである。

Table 3. Increased body weights.

Samples	Rat No.	Sex	Original body weight (gr)	Increased body weights (gr) W 1	W 2	W 3	W 4	W 5	Total
Negative Control	N. 1	♂	44	11	5	3	6	2	27
	N. 2		43	12	0	1	4	3	20
	N. 3	♀	48	11	3	3	0	6	23
	N. 4		55	9	2	0	5	7	23
	Mean			10.8	2.5	1.8	3.8	4.5	23.3
Sperm Blubber oil	S. 1	♂	56	2	12	7	6	8	35
	S. 2		68	5	7	8	5	6	31
	S. 3		49	3	3	3	6	5	20
	S. 4		51	- 1	3	7	5	- 2	12
	S. 5	♀	47	3	1	6	5	4	19
	S. 6		58	3	11	6	6	3	29
	S. 7		46	7	1	6	11	4	29
	S. 8		50	1	5	6	6	7	25
	Mean			2.9	5.4	6.1	6.3	4.4	25.0
Oxidized Soya oil	O. 1	♂	65	9	16	7	8	4	44
	O. 2		38	5	4	6	9	11	35
	O. 3		69	5	14	8	6	3	36
	O. 4	♀	52	8	14	9	6	8	45
	O. 5		48	7	10	7	7	6	37
	O. 6		50	7	19	4	6	10	46
	O. 7		53	10	8	14	4	7	43
	O. 8		50	5	12	9	9	8	43
	Mean			7.0	12.1	8.0	6.9	7.0	41.1

この結果から解る様に最初の1週間目には体重は減少するが、その後次才に増加する。この場合この実験の目的である Seborrhea 症状は顕著には現れない（Pl, 1, 2; S-1, S-2, …S-8, O-1, O-2, …O-8）ので才5週目は6月3日に終つたが、6月15日より油脂の量を 1.5gr (19.7%) に増加せしめた。すると直ちに Seborrhea 症状は顕著に現れ（Pl. 2, 3, 4,）抹香油（S-1′, S-2′, .. S-8′）酸化大豆油（O-1′, O-2′, …O-8′）供試群の間に外観的な差違を認めることは出来なかつた。

この期間10日間の体重増加表は才4表の如くで Negative control との相対増加量を見ると、抹香皮油は僅かながら増加し酸化大豆油では減少を示している。

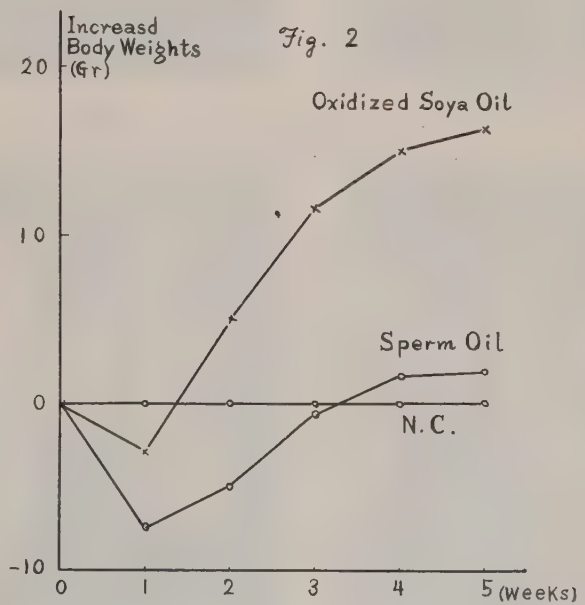


Fig. 2

Table 4. Increased body weights.
(Fed 19.7% oil)

Samples	Rat No.	Sex	Original Body weight	Increased Body weight after 10days
Negative Control	N. 1	♂	69	− 6
	N. 2		62	− 5
	N. 3	♀	69	− 6
	N. 4		77	− 5
	Mean			− 5.5
Sperm Blubber oil	S. 1	♂	88	− 7
	S. 2		100	+ 3
	S. 3		69	− 6
	S. 4		61	+ 1
	S. 5	♀	65	− 8
	S. 6		87	− 2
	S. 7		74	− 3
	S. 8		76	− 3
	Mean			− 3.1
Oxidized Soya oil	0. 1	♂	112	− 7
	0. 2		70	−16
	0. 3		106	− 6
	0. 4	♀	97	− 8
	0. 5		87	− 3
	0. 6		95	− 3
	0. 7		97	− 8
	0. 8		93	− 6
	Mean			− 7.1

Table 5. Increased body weights. (Added Biotin)

Samples	Rat No.	Sex	Original Body weight	Increased Body Weight After 10days
Negative Control	N. 1	♂	63	1
	N. 2		57	0
	N. 3	♀	63	2
	N. 4		72	1
	Mean			1.0
Sperm Blubber oil	S. 1	♂	81	− 8
	S. 4		62	1
	S. 5	♀	57	− 5
	S. 6		85	1
	Mean			− 2.8
Sperm Blubber oil+Biotin	S. 2	♂	103	2
	S. 3		63	− 1
	S. 7	♀	71	1
	S. 8		73	0
	Mean			0.5
Oxidized Soya oil	0. 2	♂	54	−10
	0. 4	♀	89	− 3
	0. 5		84	6
	0. 8		87	5
	Mean			− 0.5
Oxidized Soya oil +Biotin	0. 1	♂	105	8
	0. 3		100	3
	0. 6	♀	92	0
	0. 7		89	− 2
	Mean			2.3

Biotin 投与試験

Seborrhea 症状を生じた抹香皮油及び酸化大豆油の各群を各々2群に分けて一方に Biotin (The British Drug Houses Ltd 製) を PH3.2の塩酸液に溶かし1匹当り1日10γ づゝを与えて更に10日間飼育し、才5表の如き体重変化の結果を得た。

この結果からは Biotin の効果を認めることは出来なかつた。

消化率

飼育期間中を10日間毎に分けて各個体毎に消化率を測定した。食べ残しのものがあつたので、これは与えた量から差引いてから前報と同様にして算出した。

測定された期間は次の如くで、その結果は才6表の通りである。

I　5月 6日～ 15日
II　5月16日～ 25日
III　5月25日～6月 4 日
} 12.5%油脂添加

IV　6月 5日～ 14日
V　6月15日～ 24日 (Biotin)
} 19.7%油脂添加



S - 1



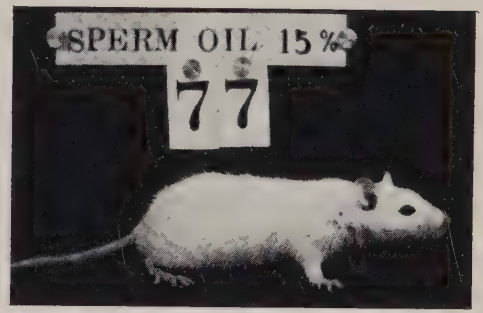
S - 4



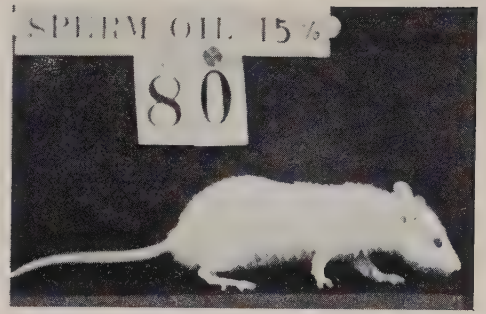
S - 7



S - 2



S - 5



S - 8



S - 3



S - 6

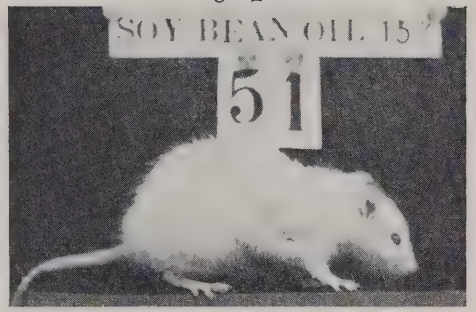


O - 1

Plate 1



O-2



O-3



O-4



O-5



O-6



O-7



O-8



S-1'



S-2'

Plate 2



S - 3′



S - 6′



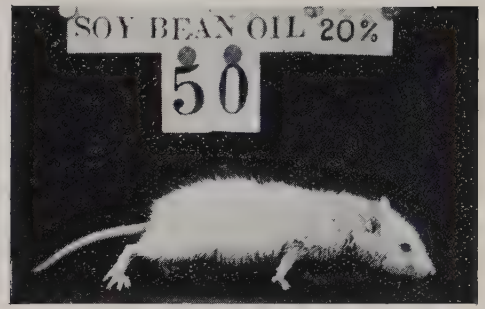
O - 1′



S - 4′



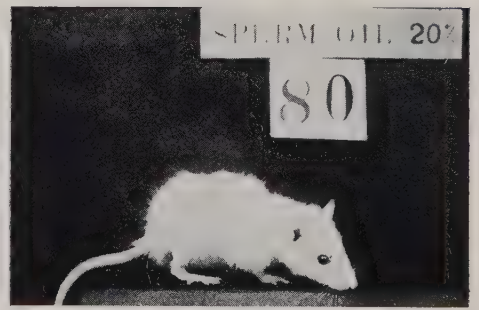
S - 7′



O - 2′



S - 5′



S - 8′



O - 3′

Plate 3



O - 4′



O - 7′



N - 2



O - 5′



O - 2′



N - 3



O - 6′



N - 1



N - 4

Plate 4

Table 6. Digestibility and unsaponifiable matter %.

Sample	Rat No.	Sex	I	II	III	IV	V
Sperm Blubber oil	S.1	♂	71.2	75.8	81.5	86.1	85.8
	(S.2)		77.3	67.8	80.8	71.3	70.1
	(S.3)		84.1	80.1	83.8	81.0	79.5
	S.4		90.9	80.3	86.5	86.1	81.3
	S.5	♀	89.4	87.2	83.8	84.3	95.1
	S.6		76.7	71.9	80.4	76.7	78.4
	(S.7)		86.9	93.5	83.0	70.3	83.5
	(S.8)		87.0	81.3	77.4	70.7	79.5
	Mean		82.9	79.7	82.2	78.3	81.7
	U.S.M. % Mean		37.8	40.8	42.5	36.1	35.8
Oxidized Soya oil	(0.1)	♂	97.1	95.7	97.6	96.8	99.9
	0.2		99.2	99.4	98.1	99.0	100.0
	(0.3)		98.4	97.5	95.5	99.3	99.7
	0.4	♀	98.8	98.8	96.3	98.8	99.6
	0.5		98.8	99.1	97.6	99.7	100.0
	(0.6)		97.4	97.8	98.0	98.0	100.0
	(0.7)		98.4	98.4	98.0	98.5	100.0
	0.8		98.3	98.8	97.4	99.7	100.0
	Mean		98.3	98.2	97.3	98.9	99.9

( ) ……Added Biotin

抹香皮油の消化率は80%前後で、その排泄された油脂中の不鹸化物量は最低35.8%最高42.5%で、原料38%に比して大きな変化を示していない。既ち抽香油中の Glyceride のみを選択的に消化吸収することはなくwaxをも同様に吸収しておることが解る。酸化大豆油に於ては消化率は非常に良く殆んど完全に近い。この事がかえつて毒性を大ならしめているかも知れない。消化率がかなり異つているに拘らず同様な Seborrhea症状を呈することは外観的には同一症状であつても生理的な現象としては根本的に異つているのではないかと考えられる。

要　　約

1. 抹香油及び酸化大豆油での才1回試験では14%供与で共に Seborrhea 症状が現れたが、抹香皮油の方が稍々顕著である。
2. 才2回目の試験では 12.5% で共に症状は顕著でなく、現れたり治癒したりし、体重の増加もかなり認めることが出来たが、19.7%に増加すると、とたんにこの症状を呈し体重は殆んど増加せず毒性を示した。
3. この症状を呈しているものに Biotin 10γ を与えたが、何等 治癒的 効果は認められなかつた。しかし与えた Biotin の量が少量に過ぎたために依るかも解らないので、この効果に就てはまだ断定出来ない。
4. 消化率は抹香皮油で80%前後で排泄物中の不鹸化物の量は与えた油脂のそれと殆んど変化なく Glycerideのみの選択的消化をしていない。酸化大豆油の消化率は非常に高い。

尚、本実験の鼠の Seborrhea 症状を鑑定して頂いた東大農学部佐橋教授に厚く感謝します。

文　　献

(1) 藤井，大倉 : 日本水産研究所報告 才6号，18 (1954)
(2) 佐橋 : Scientific papers (理研) vol. 20, 245 (1933)
(3) 梁川 : 同上 vol. 21, 149 (1933)
(4) 丹下 : 農化 vol. 17, 1050 (1941)
(5) 吉田 : 同上 vol. 13, 120 (1937)
(6) 金田，石井 : 日水学会誌 vol. 19, 171 (1953)
(7) Pavcek P. L. & Shull. G. M. : J. Biol. Chem, 146, 351 (1942)

鯨油の榮養價に關する研究（才6報）

——リノール酸添加に依る水添鯨油の栄養価——

藤井　久、大倉俊一

STUDIES ON THE NUTRITIVE VALUE OF WHALE OIL (VI)

—— Nutritive value of hydrogenated whale oil added essential fatty acids ester ——

Hisashi Fujii and Shunichi Okura

Generally, the nutritive value of whale oil decreases by hydrogenation. Studies were made concerning the effect of adding ethyl linoleate (10% of hydrogenated whale oil) to each of the hydrogenated whale oil by Ni catalyzer and by H. Adkins' catalyzer. The nutritive value of hydrogenated whale oil by Ni catalyzer was remarkably improved by addition of ethyl linoleate, but with the other no effects were noticed.

緒　　言

鯨油を水添した場合、それが普通行われているニツケル触媒に依る水添であつても、オレイン酸列で水添が停止するH. Adkins触媒に依るものであつても、原料油の栄養価には劣ることは本研究才1報より才3報(1)までに報告した。　この原因に就て考えられることは、

(1)　リノール酸、リノレイン酸の如き不可欠の重要脂肪酸が消失する。

(2)　オレイン酸列が残つてもその1部はイソオレイン酸となる。

(3)　飽和酸或はイソオレイン酸が増加するため融点が上昇する。

等であるが、本実験ではリノール酸、リノレイン酸の如き不可欠脂肪酸を水添油に添加した場合、如何程栄養価を上昇せしめることが出来るかを見るため亜麻仁油より比較的不飽和度の高い部分を分別して、エチールエステルとして夫々の油脂に対し10%を加え動物試験に供した。

実　　験

試料の調製（リノール酸、リノレイン酸混合酸エチールエステルの調製）

亜麻仁油（S. V. 192）を白土にて精製し、常法に依りアルコール性加里にて鹸化、酸にて加水分解、熱水洗滌脱水等を行い混合脂肪酸を得た。この混合脂肪酸から飽和脂肪酸とオレイン酸の大部分を除くため尿素附加体を作つた。即ち混合脂肪酸25grに尿素22grメタノール55ccを加えて、尿素附加体に依る脂肪酸（I. V. 82.0）20%. 非附加体に依る脂肪酸（I. V. 205.4）61,6%を得た。附加体部のI. V. から見ると大部分の飽和酸とオレイン酸が除かれたものと考えられる。非附加体部の脂肪酸はエチールアルコールにより常法に依りエチールエステルとし、蒸溜に依つて 175～208°C/0.001mmHgの部分を採つた。

前記リノール酸エチールエステル（L）をニツケル水添油（Ni）及び銅水添油（Cu）に夫々10%を添加したもの、原料鯨油及びバターとを試料油として白鼠に供した。それらの試料の性質は次の如くである。

Table 1. Properties of oils used in the experiment.

Samples	A. V.	I. V.	S. V.	n_D^{40}	U. S. M. %
Butter	1.59	36.9	231.5	1.4547	0.81
Whale oil	0.69	111.4	191.7	1.4648	1.47
Cu-Whale	0.72	67.6	192.3	1.4596	1.89
Cu-Whale+L	0.67	74.4	192.8	1.4601	1.85
Ni-Whale	0.32	54.2	191.8	1.4587	1.88
Ni-Whale+L	0.37	61.2	192.4	1.4590	1.65

飼育試験

飼育期間　1954年12月1日より50日間

飼　料

精製馬鈴薯澱粉	5.5gr	(65%)
精製鯨肉ミール	1.3	(15%)
乾燥酵母	0.4	(5%)
マツカラム塩	0.4	(5%)
肝油アルコール溶液	1 滴	
試料油	0.9	(10%)

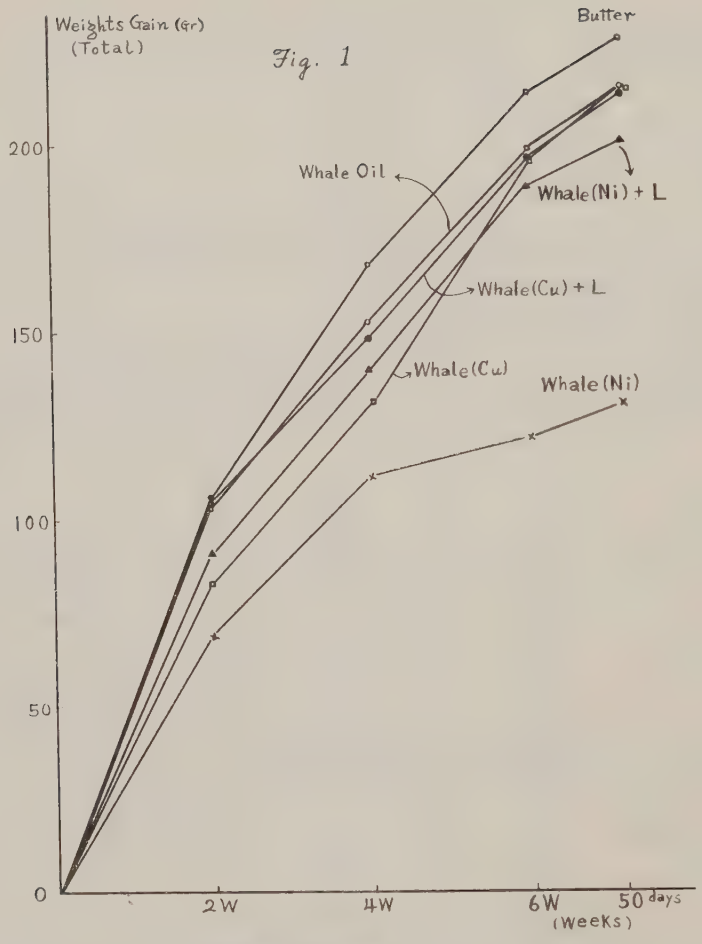
試料油のない基本飼料で白鼠を飼育し、体重が恒量となつた時に雄4匹づつを各群に分ち、1群のみをNegative control として他の群には夫々試料油を与えた。

飼育試験結果は次2表の如くである。

Table 2. Record of weights gain.

Samples	Sex	Weights gain. (Gr) Start	W 2	W 4	W 6	days 50	Wts. gain after 6 weeks
Butter	♂	63	96	110	114	115	51
	♂	68	98	115	115	117	47
	♂	55	85	102	106	110	51
	♂	74	103	119	118	118	44
	Total gain	0	122	186	193	200	48 (mean)
Whale oil	♂	72	93	109	111	113	39
	♂	75	109	120	120	122	45
	♂	76	109	120	121	120	45
	♂	79	110	125	128	134	49
	Total gain	0	119	171	178	187	45 (mean)
Cu-whale oil	♂	55	91	97	91	93	36
	♂	69	98	112	113	116	44
	♂	69	93	108	118	118	49
	♂	61	93	104	108	112	47
	Total gain	0	121	167	176	185	44 (mean)
Cu-whale oil + L	♂	68	91	105	113	117	45
	♂	66	96	106	113	115	47
	♂	64	89	100	104	108	40
	♂	69	90	106	112	114	43
	Total gain	0	99	150	175	187	44 (mean)
Ni-whale oil	♂	70	96	106	100	100	30
	♂	78	101	110	101	101	23
	♂	73	91	103	98	100	25
	♂	69	87	101	93	93	24
	Total gain	0	85	130	102	104	25 (mean)
Ni-whale oil + L	♂	70	98	108	107	110	37
	♂	62	82	91	91	92	29
	♂	54	82	102	109	112	55
	♂	77	108	120	124	126	47
	Total gain	0	107	158	168	173	42 (mean)
N. C.	♂	56	60	66	59	57	3
	♂	63	71	72	62	59	− 1
	♂	70	74	72	63	63	− 7
	♂	65	65	63	51	49	−14
	Total gain	0	16	19	− 19	− 26	− 5 (mean)

第2表を図示すれば第1図の如くなる。



結果及び考察

6週間後の白鼠体重増加を Negative control の体重変化を0として修正計算して、バター群を100%とすれば

バ　タ　ー	100%
鯨　油	93%
銅水添鯨油	92%
銅水添鯨油＋L	92%
ニツケル水添鯨油	57%
ニツケル水添鯨油＋L	88%

となるが、これを統計的な扱いに依つて検討すると、バター、鯨油、銅水添鯨油、及び銅水添鯨油＋リノール酸エチールエステルの四者の間には有意の差は認めることは出来なかつた。しかし、バターとニツケル水添鯨油及びそれにリノール酸エチールエステルを添加したものとの間には差を認めることが出来る。又後二者の間に於ても差を認めることが出来るのである。それ故これ等の結果から、ニツケルに依る水添では栄養価は著しく低下するが、リノール酸を加えることに依つて相当に向上させることが出来る。即ち普通の硬化油は甚しく不可欠脂肪酸を消失せしめているためであろう。

銅に依る水添軟質硬化油はこれにリノール酸を添加すれば相当向上するものと予想したが、予期に反して変化はなかつた。それ自身栄養価が良好であるためであろうし、逆に良好であると云う証明ともなり得るであろう。

文　献

(1) 藤井、大倉　；日本水産研究所報告6号，　1～29.　(1954)

水産罐詰の Struvite に関する研究（才1報）

—— かに罐詰中の Struvite の定量法 ——

藤井　久、山田明男

STUDIES CONCERNING STRUVITE IN CANNED PRODUCTS (I)

—— Determination of struvite in canned crabs ——

Hisashi Fujii and Haruo Yamada

Many studies concerning the formation of struvite have been made; however none has been made by the quatitative analysis method. Separation of struvite crystals by the use of CCl_4 or NaI was undertaken by E. P. McFee; but with this method we have discovered that it is impossible to extract crystals, especially the minute crystals in the meat. Improvement was made on this method.

After mild digestion of crab meat is carried out with protease, CCl_4 or NaI is mixed with it. The crystals are then separated from the digested meat by centrifugal force.

緒　　言

1917年アメリカ[1]に於て鮪罐詰に Struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) が発見されて以来、種々の水産罐詰中に此の結晶が認められ[2]、結晶の生成原因や其の防止方法に関して多くの報告がなされている。Carter[3]は鮭罐詰の研究で、過度の緩慢な冷却が其の原因であると報告している。Bedford[4]は、やはり鮭罐詰の研究に於て其の生成原因を原料魚の生理的特性に関係づけているが、同時にレトルトの温度の変化、冷却の状態特に原料魚の不注意な取扱が原因であるとしている。一方 Wood[5]は、甲殻類の罐詰の研究で、結晶の生成は貯蔵中の細菌の作用であろうとし、Andrew[6]は Lobster 罐詰に関して研究し Lobster の Mg の含有量は結晶生成の必要量以下であるから 0.13 % も Mg 塩を含有する海水の使用が結晶生成の主因をなすであろうと推察して、種々の試験の結果、海水を使用することが結晶を生成する原因であることを報告している。吾国に於ても、江良[7]は、鮪罐詰の研究で結晶の生成条件に就て、pH 6.0 以下では生成少く pH 6.3 以上で多いことをあげ、1本釣鮪に生成無く、延縄鮪に多いことを報告している。松生、春元、林[8]は、鮭罐詰に於て結晶の生成する主因は Mg 塩であつて、2等塩中には既に結晶生成に充分な Mg 塩を含み、Mg 塩が筋肉に吸収されやすい点から、用塩又其の処理方法如何に依つては結晶の生成する恐れのあることを警告している。一方永井[9]は、鮭鱒罐詰の結晶発生原因と其の防止方法の研究に於て、(1) 海水若しくは食塩を使用するために特に多量に発生する事実は認められないこと、(2) 原料が新鮮になるに従つて多く出ること、(3) コロイド物質が液汁中に多量に含まれている場合は結晶が出ても細いこと、(4) 冷却を充分にやると結晶が出やすいこと等を報告している。

これ等の報告に依つて見るも、その生成原因に就ては未だ定説とも云うべきものを見出すことは出来難い。特にたらば蟹罐詰に於ては、その生成率が他の罐詰に比して多いに拘らずこれらに関する研究が少ない。従つて結晶防止策と云うべき手段も全然講ずることの出来ない状態であるので、これらの研究に着手したのであるが、過去の研究に於ては結晶の量を見るのに多くは単に定性的になされており、定量的に1罐全体に生成している結晶の量を測定して、判断をなしているものは甚だ少ない。ただ、E. P. McFee[10]は罐詰中の肉を破砕し、四塩化炭素或は沃化ソーダと共に放置すれば、肉は上部に結晶は底部に分離する故、その沈殿した結晶に依つて判定しているが定量とは云えない。

筆者等はこの方法を追試したが、この方法に依ると筋肉にからみ附いている結晶は、筋肉を破砕した程度では分離しないし、特に微細な結晶になれば筋肉と共に浮くものが多いことを知つた。それ故この方法の改良法として筋肉を破砕するのみならず、更に蛋白分解酵素に依つて筋肉を分解して、表面にからみ附いている結晶を完全に分離せしめて後同様な方法をとつた。この改良法に就て種々検討を行つたのでこゝに報告する。

実驗及び考察

1）不溶性 Mg 量に依る方法

Struvite を定量するのに、これが水に非常に難溶性であるのであるから、罐詰中の水に可溶性になつているMgを除いた不溶性の Mg 量を測定して、これを Struvite の Mg と見做そうとした。即ち罐詰中の肉を破砕してこれを水洗して可溶性のものを除き、これを燒いて灰分としてから Mg 量をオキシン法[1]にて定量した。この方法に依る不溶性の Mg 量で一応の目安はつくが、Struvite 以外の筋肉自体に含まれている Mg を加算することになるので、これを Struvite 量と考えることは出来ない。才1表に見られる様に、この方法に依る量と、後述する新定量法に依る量とには非常に大きな差がある。この研究の初めにはこの方法を用いたが、この様に不合理であることを認めたので変更することとした。

2）酵素に依つて蛋白を分解して後、比重の差に依り分離する方法

E.P. McFee 等は CCl_4 或は NaI を用いて肉から結晶を分離したとしたが、これを追試して見ると、CCl_4 或は NaI を CCl_4 と殆んど同様な比重になる様に溶解して肉に混合して放置しても容易に結晶は分離して来ない。これを遠心分離すれば分離するが、甚だ不完全で細い結晶は肉にからみ附いて分離出来ないことを認めた。そこでこの欠点を補うために蛋白を分解して筋肉と結晶とを離してから定量することにした。

蛋白分解酵素として最初に Papain を使用した。Papain 粉末を20倍の水にて 45°C 2時間で抽出し、3%の青酸で賦活する。この液は酸性となつており Struvite を溶かす恐れがあるので Na_2CO_3 で中性になる如くpHを調整して肉の破砕したものに 40°C 60分間作用させる。すると肉の表面は適度に分解されて粥状となり、結晶は分離することが出来る。しかし Papain を使用することは、一々青酸で賦活し更に中和しなければならないので非常な手間を要し不便である。それに Papain 粉末を検して見ると、粗製のためかこの中に Mg を 10.4mg/gr 含んでいることが解つた。これに依つて、結晶は出来ないと云うことは試験の結果解つたが好ましくないので、Bacillus mecentricus var. biotex なる細菌に依つて生産される蛋白分解酵素の Bioprase pure* の 0.1%液を用いることとした。この酵素は最適 pH が7附近にあるので便利であつた。

Table 1.

No.	Method by insoluble Mg	Method by NaI	
		Bioprase 0.1%	Papain 5%
1.	345.8 mg	46.3 mg	43.8 mg
2.	367.0	58.6	59.0

才1表はかに罐詰を均等に混合して後3分してからその内の2分に夫々 Bioprase 及び Papain を用いて蛋白を分解して NaI を以つて後述する如くして結晶を分離した Struvite の量を示してある。この表に依つて見られる様にいずれの酵素を用いるもその値には大きな差異はない。

3）四塩化炭素と沃化ソーダとの比較

四塩化炭素或は沃化ソーダを用いて結晶を肉から分離するが、この両者に如何なる差異があるかを比較検討した。

Table 2. Specific gravity $\left(d_{20}^{20} \right)$

Name		Specific gravity**
Struvite		1.718
CCl_4		1.593
NaI	100.0%	3.567
	57.5	1.739
	52.2	1.628
	41.5	1.444
	36.4	1.373

* 帝国化学産業K.K.

** experimental value

第2表に示す如く結晶の比重は CCl_4 より大であり、肉は小であるから CCl_4 を中層として下層と上層に分離する。しかしこの場合 CCl_4 が水に溶けないため肉の中部まで混ざることが出来ず、微小な結晶までを充分分離することは困難である。これに反し NaI は好む比重のものを得ることが出来るし、水に溶けるのであるから肉を良く攪拌して均一なものとしてから遠心分離することが出来る。又 NaI は酵素にて分解した肉を更に溶解する傾向があり都合が良い。

実際にこれを用いる場合には、濃厚な NaI 液を作つておき、酵素分解した肉の中に入れて行くが、この時 CCl_4 を極小量入れ、これを規準として NaI 液の比重が CCl_4 の比重より稍小なる様に、即ち、1.58 程度となる如く調整する。この様な方法で両者を比較すると、CCl_4 を用いたものは結晶の大きさで、長さ 0.2 ～ 0.3mm 巾 0.1mm 程度以上のものが分離して来るが、NaI ではこれの 1/10 位の大きさのものまで分離することが出来る。（写真Fig. A, Fig. B, 参照）

肉眼的或は触覚的なものを問題にする場合には CCl_4 で充分であるが、更に精密を必要とする場合は NaI の方が良い。

この実際の検討のために次の実験を行つた。

第2燐酸アンモンの1 Mol 溶液を塩酸で大体 pH. 6 にしておき、この液の中に塩化マグネシュムの2 Mol 濃度の液をセロファン袋の中に入れて浸す。これを1昼夜位放置すると、外液の方に Struvite の結晶が出来る。この人工的に作つた結晶を冷凍かに肉を煮たものの中に混入させて後、Bioprase にて分解せしめ、これに CCl_4 を混じて遠心分離して結晶を取り、浮上した肉部に更に NaI 液を混じて遠心分離を行うと微小なる結晶の沈澱を又得ることが出来る。この結果は第3表の如くで CCl_4 で全結晶の約 2/3 が得られ、NaI で残りの部分が得られている。この表で見られる如く添加した結晶より回収し得た結晶は約10% 少ない。これは NaI で得られる結晶より更に微小なものがあるのと、水に溶解し去つたものとがあるためと考えられる。

Table 3.

	Struvite added	Struvite recovered			Difference
		by CCl_4	by NaI	Total	
1	690.2 mg	434.9 mg	204.8 mg	639.7 mg	50.5 mg
2	690.2	450.0	179.6	629.6	60.6
3	690.2	431.9	204.9	636.8	53.4
Control	0	0	0	0	0

結局、結晶の量を精確に知ろうとする場合には NaI を用いるが良いが、肉眼的或は触覚的な比較の場合、即ち商業的な定量を行う場合は CCl_4 で行うのが良い。

上記の如く検討した結果次の様な定量法を決定した。

4）定量法

かに罐の内容物は、かに肉を包んでいる硫酸紙と液汁と固形物とに分けることが出来る。これ等に含まれている Struvite を各々別々に測定するか、液汁と固形物とは混合して同時に測定するかする。前者の場合を記述すれば

a） 硫酸紙　取り出した硫酸紙を水洗し、附着している結晶はその大きさを実物大に記録するために Soft X-ray で撮影して後、稀塩酸で溶解して Mg を定量する。この際の水洗液は後の液汁に合併せしめる。

b） 液汁　罐詰中に入つている液汁と、硫酸紙の洗液と、肉である固形物を水洗した液とは一緒にして遠心分離する。この沈澱物に CCl_4 或は NaI 液を加えて、更に遠心分離（6000 r/min×10 分間）を行い、結晶以外の有機物とを分離せしめ、同様にして Mg を定量する。

c） 固形物　固形物は良くほごして水洗し、洗液は液汁部に合併するが、この固形部は Bioprase 0.1% 液に 50°C 60 分作用させて蛋白を大体消化分解させ、これを遠心分離する。この沈澱物に液汁の場合と同様に CCl_4 或は NaI 液を加え、更に遠心分離して結晶のみを沈澱せしめ同様に Mg を定量する。この (a), (b), (c) の合計を以つて計算に依つて Struvite の総量としたのである。

この方法にて定量した Struvite の各部分の量の一例を示すと

硫酸紙に附着した量 (a) …… 91.9 mg

液汁中の量 (b) ……141.0

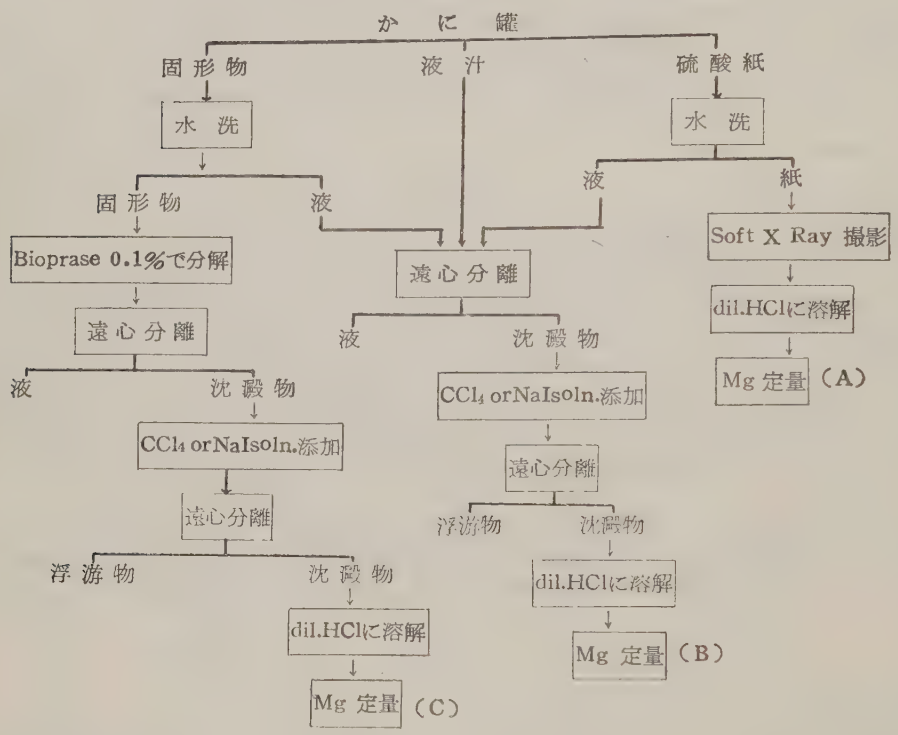
筋肉中の量 (c) ……104.0

合　　計　　336.9

の様になつてゐる。

この数字が示す様に硫酸紙上の結晶量に依つてのみその多寡を判断するのは危険である。

Struvite 定量法図型



総　　括

かに罐中に生ずる struvite の量を定量するため、罐詰の筋肉を蛋白分解酵素にて分解し、CCl_4 或は NaI 液の比重の差に依つて筋肉と結晶とを分離する方法を検討した。

文　　献

1) E. D. Clark & R. W. Clough ; Crystals found in canned salmon are not glass; National Canners Association, panphlet (1934)
2) Purcell C. S. and C. H. Hickey ; Analyst 47, 16—18, (1922)
Manley C. H. ; Analyst 56, 808, (1931)
James C. H. ; Analyst 58, 222, (1933)
3) Carter N. M. ; Biol. Bd. Can. Prog. Rep. Pac. 16, 3 6, (1933)
4) Bedford R. H ; 〃 23, 22—24, (1935)
5) Wood E. J. E. ; Australia Coun. Sci. Ind. Res. Fish. Cir. 21—55, (1940)
6) Andrew H. J. Fish. Res. Bd. Can. 6, (2) 183—193, (1943)
7) 江良　至徳 ; 多鱈長鮪処理改善に関する試験報告
鮪類油漬罐詰講演集 P. 19, (1938)
8) 松生義勝、春元　能、林　巌、; 水産研究誌 34, 3, 97, (1939)
9) 永井政司 ; 鮭鱒罐詰のクリスタル発生の原因と其の防止方法 (1940)
10) E. P. McFee and R. L. Swaine ; Food Eng. 25, 67, (1953)
11) 東大農芸化学教室 ; 実験農芸化学 P. 11, (1952)

水産罐詰の Struvite に開する研究（才2報）

—— 処理方法の差異に依る Struvite の比較 ——

山田明男、徳田寿男
萩原信道、高野　昇

STUDIES CONCERNING STRUVITE IN CANNED PRODUCTS (II)

—— Comparison of struvite under different conditions of treatment ——

Haruo Yamada, Toshio Tokuda, Nobumichi Hagiwara, and Noboru Takano

Various sample cans were produced (under the following different conditions) aboard the floating cannery ''Tokei Maru'' operating in the offshore of Bristol Bay in 1954.

1. The effect of freshness of crabmeat against struvite.
2. The effect of sea water when used in boiling and cooling.
3. The effect of the methods used in cooling the canned products.
4. The effect when the meat is treated with acid.

More crystals were found with meat of degree of freshness than that of lower degree. The effect of other fractors were not clearly seen.

緒　　言

かに罐詰を製造する場合の処理の方法の違い、即ち原料かにの鮮度の差異、罐詰殺菌後の冷却方法、かに肉の煮熟及冷却に海水を用いた場合、及び肉を酸にて処理した場合の影響等に就て知るため、ブリストル湾漁場に於て1954年5～6月に漁獲間もない、未だ生きている様な新鮮な体重2.5～5.1kgのたらばがにの雄を原料として東慶丸船上にて試料を作製した。

試料は総て左右を対称としてとり、個体差を出来るだけない様にし比較に便ならしめた。

実験及び考察

Struvite の定量方法

所定の方法に依つて作られた罐詰は、開罐後硫酸紙と液汁及び固形物とに分けて才1報に詳述した様な方法で定量したが、結晶を取り出す場合最初に CCl_4 にて分離し浮游物を更に NaI にて分離した。試料作製の方法及び分析結果は次の如くである。尚、同種類の実験が2回づつ繰返され、その各々の1回の実験に対して2罐づゝ、対照を入れゝば都合4罐づつが開罐分析された。

1. 鮮度の差

原料かにの鮮度の差が如何なる影響があるかを見るため、才1表の A, B のかにを左右に分け、脱甲から煮熟までの時間を一方は30分、他方を47時間10分放置してから作つた。C, D では一方を16分、他方を23時間31分放置した。罐詰製造条件は常法通り煮熟肉を5～6分海水にて冷却し、取り出した肉を表の如く詰め108.3°Cで80分殺菌を行い扇風機で40分間空冷をなした。

Table 1.

	Date of catch	Fishing station	Sample	Carapace Width	Carapace Length	Weight	Time left	Can	Mixed rate of meat: Shoulder	lst. leg	Rakkyo	Nanban	Tumesita	Tumehan	Flake
				cm	cm	kg	30 m	a	2	2	1	2	1	—	A little
I	May 8	N. 55°51′	A	20.0	17.0	3.7	47h 10m *	a′	1	2	1	2	1	1	〃
		W. 162°50′	B	21.0	18.0	4.6	30 m	b	2	2	1	2	1	—	〃
							47h 10m *	b′	1	2	1	2	1	1	〃
		N. 56°53′	C	19.0	15.6	3.5	16 m	c	1	2	1	2	1	1	〃
II	June 21						23h 31m **	c′	1	2	1	2	1	—	〃
		W. 160°08′	D	17.5	14.4	2.8	16 m	d	3	2	2	2	1	—	〃
							23h 31m **	d′	3	2	2	2	1	—	〃

* 4.5°C～8.2°C , ** 5.5°C～11°C.

これを400余日放置して後開罐した結果は第2表の如くである。この表に依つて見れば、硫酸紙上ばかりでなく総量としても鮮度の良いものの方が多い。硫酸紙上に附着して居る結晶の形もdを除いては鮮度の良いものの方が大きいのである。（写真Fig.1, Fig.2, 参照）

Table 2. Effect of freshness.

Can No.	Date of production	Days elapsed since production	pH	Struvite: Parchment paper	Struvite: Meat and liquid CCl_4	Struvite: Meat and liquid NaI	Struvite: Total	Size * (Parch.paper)
a	May 9	415	7.00	101.9 mg	60.5 mg	4.4 mg	166.8 mg	Large
a′	〃 11	413	6.99	12.1	40.4	2.0	54.5	Very small
b	〃 9	431	6.88	93.8	78.7	13.1	185.6	Large
b′	〃 11	429	6.96	5.0	82.7	9.1	96.8	Very small
c	June 22	403	6.90	36.3	80.1	29.3	145.7	Large
c′	〃 23	402	6.89	16.1	59.5	17.2	92.8	Small
d	〃 22	424	6.81	18.2	117.0	43.4	178.6	Very small
d′	〃 23	423	6.47	8.1	115.4	4.0	127.5	Very small

* Large＞3 mm, middle 2～3 mm, small…… 1～2 mm, very small＜1 mm.

2. 冷却方法の影響

工船に於ては罐詰殺菌後の冷却に水を使用することが困難なため扇風機にて空冷を行つているが、これは当然緩慢冷却となつているであろう。緩慢冷却の結晶が大きく急速冷却が小さいであろうことは考えられることであるのでこの影響を見た。

第3表に於て、A, Bに於ては一方が扇風機40分、他方が6°Cの海水に10分間浸漬して冷却した。C, Dに於ては扇風機50分間他方は3°Cの海水に10分間浸漬して急速に冷却した。其他の処理方法は常法通りである。

Table 3.

	Date of catch	Fishing station	Sample	Carapace: Width	Carapace: Length	Weight	Can	Can cooling	Mixed rate of meat: Shoulder	1st. leg	Rakkyo	Nanban	Tumesita	Tumehan	Flake
				cm	cm	kg									
Ⅲ	May 13	N. 56°53′ W. 161°18′	A	22.0	20.0	5.2	a	Fan 40min.	2	2	1	1	—	—	—
							a′	Sea water (6°c) 10min.	2	2	1	1	—	—	—
			B	22.0	20.0	4.5	b	Fan 40min.	2	2	1	1	—	—	—
							b′	Sea water (6°c) 10min.	2	2	1	1	—	—	—
Ⅳ	June 23	N. 56°53′ W. 161°08′	C	17.5	14.7	3.1	c	Fan 50min.	2	2	1	1	—	—	—
							c′	Sea water (3°c) 10min.	2	2	1	1	—	—	—
			D	16.3	13.9	2.5	d	Fan 50min	2	2	1	1	—	—	—
							d′	Sea water (3°c) 10min.	2	2	1	1	—	—	—

Tabl 4. Effect of cooling.

Can	Date of production	Days elapsed since production	pH	Struvite: Parchment paper	Struvite: Meat and liquid CCl_4	Struvite: Meat and liquid NaI	Struvite: Total	Size (Parch.paper)
a	May 14	445	7.00	29.3 mg	48.4 mg	0.1 mg	77.8 mg	Large
a′	〃	〃	7.01	62.6	47.4	2.0	112.0	Middle
b	〃	471	6.90	72.6	54.5	31.3	158.4	〃
b′	〃	〃	6.90	77.7	49.4	43.4	170.5	〃
c	June 24	405	7.03	30.3	85.8	24.2	140.3	Small
c′	〃	〃	7.03	34.3	78.7	19.2	132.2	〃
d	〃	424	6.82	15.1	123.1	29.3	167.5	〃
d′	〃	〃	6.82	31.3	119.1	10.0	160.4	Middle

才4表に於て見らるゝ如く、結晶の量に於ても大きさに於ても予想に反し差を認めることは出来なかつた。（写真Fig.3, Fig.4, 参照）

3. 煮熟及冷却の際の海水の影響

かに肉自身にもMgを含んでいるが、海水中にもかなり含まれているので、海水を肉の煮熟及び冷却に用いた場合結晶の量に影響するのではないかと云うことは考えられる。この実験に於ては一方を海水にて処理し他方を淡水にて行つて比較した。両者共煮熟時間は17分間、冷却時間は7分間であつた。他の処理方法は常法通りである。

Table 5.

	Date of catch	Fishing station	Sample	Carapace Width	Carapace Length	Weight	Water used	Can	Mixed rate of meat: Shoulder	1st. leg	Rakkyo	Nanban	Tumeshita	Tumehan	Flake
				cm	cm	kg									
V	May 29	N. 56°44′ W. 161°05′	A	19.0	16.0	3.5	Sea	a	2	2	1	2	—	—	—
							Fresh	a′	2	2	1	2	—	—	—
			B	18.0	16.0	2.8	Sea	b	2	2	1	2	—	—	A little
							Fresh	b′	2	2	1	2	—	—	—
VI	June 27	N. 56°56′ W. 161°06′	C	18.8	16.1	4.1	Sea	c	1	2	1	2	—	—	—
							Fresh	c′	1	2	1	2	—	—	—
			D	21.0	16.1	4.6	Sea	d	1	2	1	2	—	—	—
							Fresh	d′	1	2	1	2	—	—	—

Table 6. Effect of using sea water.

Can	Date of production	Days elapsed since production	pH	Struvite: Parchment paper	Meat and liquid: CCl_4	Meat and liquid: NaI	Total	Size (Parch. paper)
a	May 30	435	6.95	36.3 mg	68.6 mg	4.0 mg	108.9 mg	Large
a′	〃	〃	7.12	81.7	39.4	3.0	124.1	〃
b	〃	460	6.89	147.3	129.2	27.2	303.7	〃
b′	〃	〃	7.09	93.8	57.5	1.1	152.4	〃
c	June 28	407	6.98	22.2	146.3	60.5	229.0	Very small
c′	〃	〃	7.02	42.4	29.3	29.3	101.0	〃
d	〃	426	6.80	12.1	61.5	3.0	76.6	〃
d′	〃	〃	6.95	64.6	44.4	1.1	110.1	〃

その結果は才6表の如くで、肉及液汁中の結晶のみを比較すれば海水使用のものがいずれも多いが、硫酸紙上のものは完く不規則であり、そのため総量としても規則性を認めることは出来なかつた。（写真 Fig.5, Fig.6, 参照）

4. 酸処理の影響

Struvite は酸性に於て溶解することは既に知られているが、肉を酸に浸漬することに依つて酸性にして防止し得るか何うかを見た。酸液には酒石酸の pH 2.5 の液を用い煮熟肉を15秒浸漬した。他の製造条件は常法通りである。

その結果は才8表に示す通り処理を行つたものと、行わないものとの間に差を認めることは出来ない。これはその罐詰の pHに於ても大きな差を見ることが出来ないのであるから当然であろう。即ち短時間の浸漬位では罐の中を酸性にすることは出来ない。（写真 Fig.7, Fig.8, 参照）

Table 7.

	Date of catch	Fishing station	Sample	Carapacae Width	Carapacae Length	Weight	Acid treatment	Can	Mixed rate of meat: shoulder	1 st. leg	Rakkyo	Nanban	Tumesita	Tumehan	Flake
				cm	cm	kg									
Ⅶ	June 2	N. 56°53′ W. 161°02′	A	17.7	14.5	3.2	None	a	2	2	1	2	—	—	—
							Acid	a′	2	2	1	2	—	—	—
			B	19.0	16.0	3.7	None	b	1	2	1	2	—	1	—
							Acid	b′	1	2	1	2	—	1	—
Ⅷ	June 25	N. 56°56′ W. 161°06′	C	18.5	15.7	3.2	None	c	3	2	1	2	—	—	—
							Acid	c′	3	2	1	2	—	—	—
			D	18.3	15.1	3.1	None	d	2	2	1	2	—	—	—
							Acid	d′	2	2	1	2	—	—	—

Table 8. Effect of acid treatment.

Can	Date of production	Days elapsed since production	pH	Struvite: Parchment paper	Struvite: Meat and liquid CCl_4	Struvite: Meat and liquid NaI	Total	Size (Parch. paper)
a	June 3	434	6.99	86.8 mg	67.6 mg	24.2 mg	178.6 mg	Middle
a′	〃	〃	6.92	67.6	93.4	26.2	187.2	Large
b	〃	458	7.06	88.8	64.6	2.0	155.4	Middle
b′	〃	〃	6.87	76.7	70.6	2.0	149.3	〃
c	June 26	433	6.95	35.3	54.5	3.0	92.8	Very small
c′	〃	〃	6.90	43.4	64.6	1.0	108.0	Middle
d	〃	452	6.82	33.3	97.9	31.3	162.5	Small
d′	〃	〃	6.78	27.2	87.8	41.4	156.4	Very small

総　　括

1) 原料かにの鮮度が著しく低下すれば Struvite の生成少く、且結晶も微細である。

2) 罐詰殺菌後の海水投入10分間程度の急速冷却方法と普通行われている扇風機に依る緩慢冷却方法とでは Struvite の生成量、大きさ共に差異を認め難い。

3) かに肉の煮熟及冷却に海水を使用することは必ずしも Struvite を多量に、又大きく生成せしめることにはならない。

4) 酒石酸液（pH 2.5）に15秒間程度、肉を浸漬しても何等効果はない。

本研究は大洋、日魯、日水の共同研究の形でなされたものであるが、試料作製に当つて協力された東慶丸の方々に深謝する。

Plate I.



Fig. A. Method by CCl_4 (1/100mm)

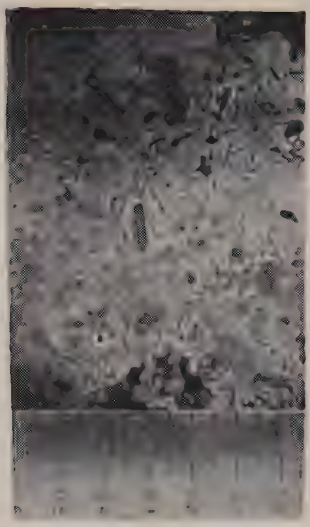


Fig. B. Method by NaI. (1/100mm)



Fig. 1. I—Can b.

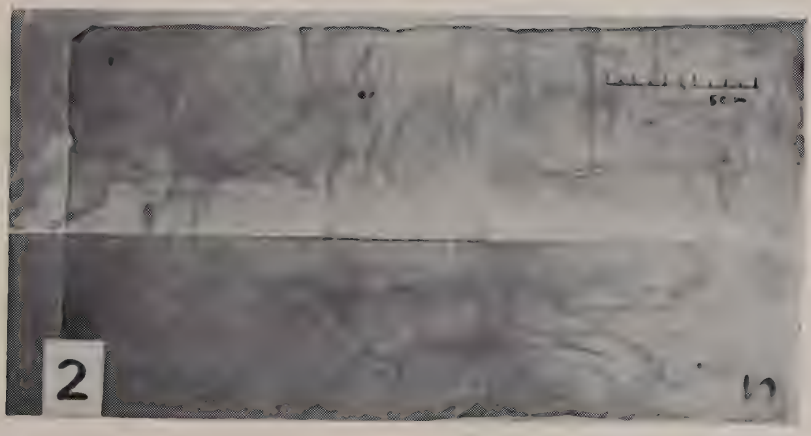


Fig. 2. I—Can b′.

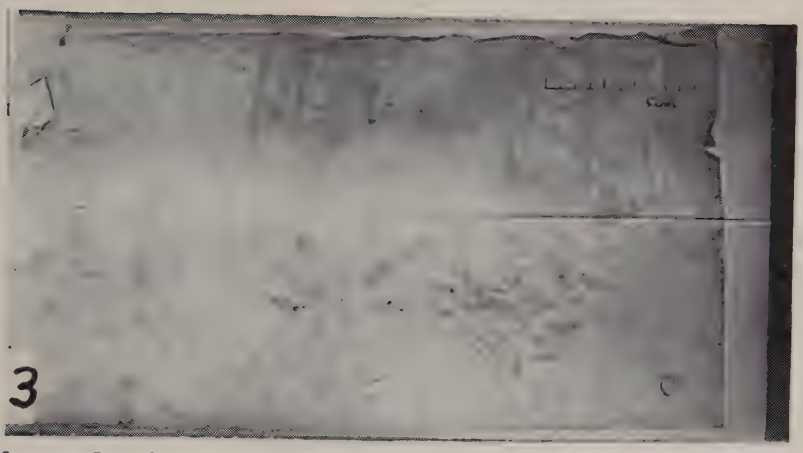


Fig. 3. Ⅲ—Can b.

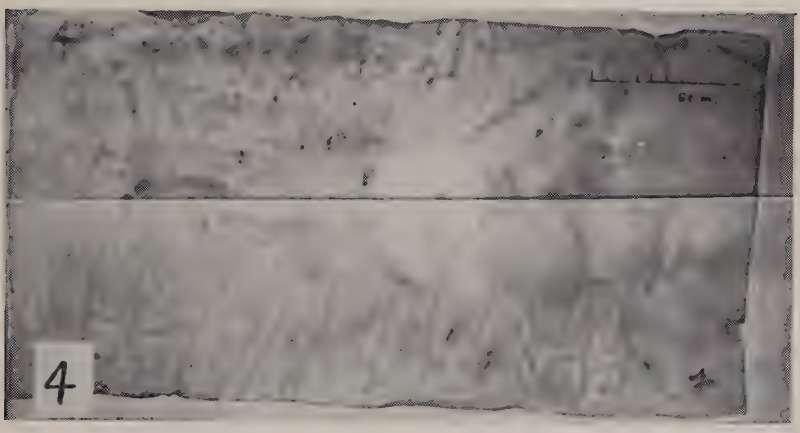


Fig. 4. Ⅲ—Can b'.

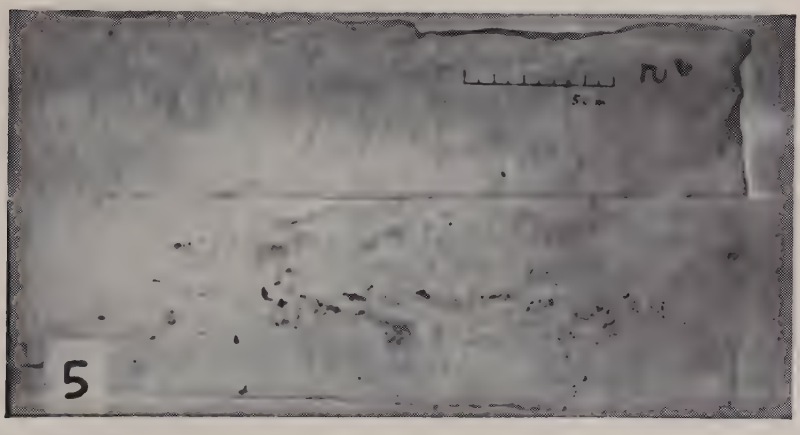


Fig. 5. Ⅴ—Can b.

Plate Ⅲ.

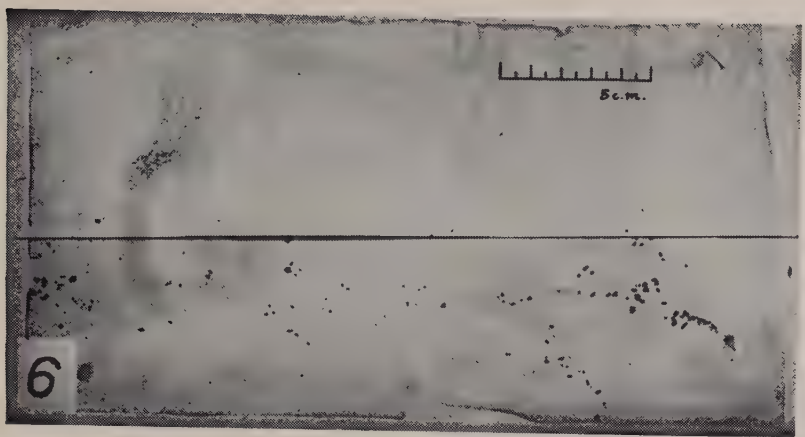


Fig. 6. Ⅴ—Can b′.

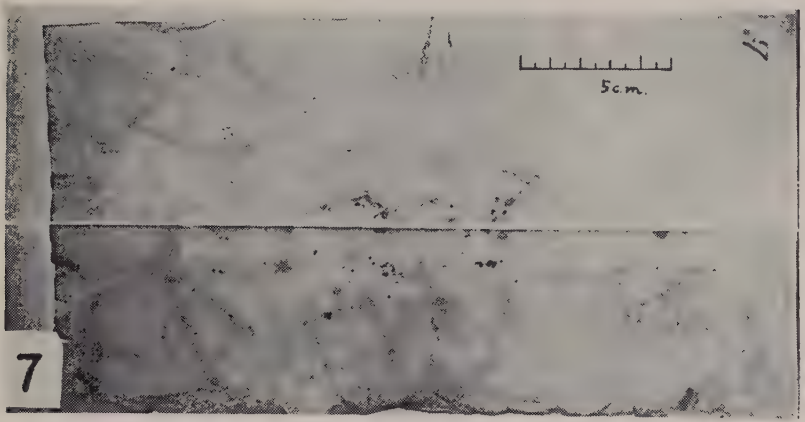


Fig. 7. Ⅶ—Can b.

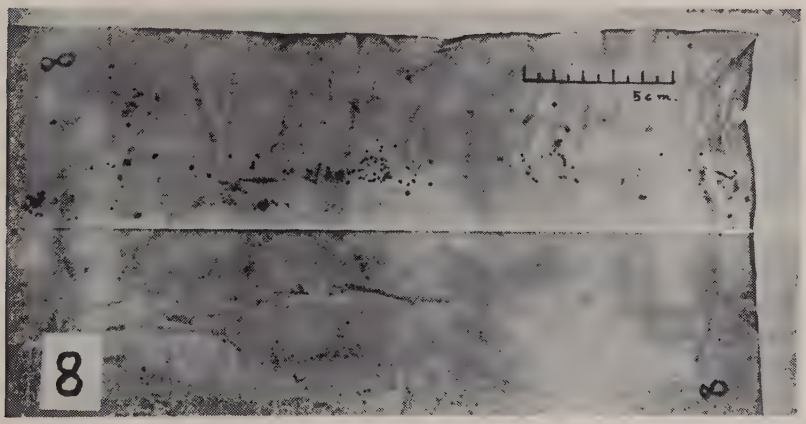


Fig. 8. Ⅶ—Can b′.

捕鯨母船工場廃液の研究（第1報）

Kvaerner boiler 及び Hartmann boiler 廃液の含油量について（予備調査）

大倉俊一

STUDIES ON WASTE WATER OF WHALING FACTORY SHIP (I)

— Oil content of waste water from Kvaerner boiler and Hartmann boiler. (Preliminary test) —

Shunichi Okura

A preliminary test on the oil content of waste water from Kvaerner boiler and Hartmann boiler was performed. Source of the variation of oil content in the waste water was analyzed. The loss of the whale oil in waste water from Kvaerner boiler estimated to reach about 500～600 ton for whale oil production of 5,000 ton.

前書

1948～49年度の南氷洋出漁以来、日本水産K. K.事業部は、捕鯨母船に実験室を設けて、

1. 鯨油の品質の研究
2. 母船工場廃液の研究
3. 採油原料のに関する研究

等を南氷洋現地で行つている。品質に関する研究結果はその一部を既に報告しているが、以下ひきつづいて母船工場廃液に関する研究結果を報告する。

先ず順序として、母船に於ける鯨油製造の工程を簡単に述べると、最初に母船の解剖甲板に引上げられた鯨体の脂皮を剝ぎとり、之を50cm前後の角に切り、Hartmann boiler の Charging drum に投入する。この Drum は Cooker の左右に1個づつあつて、脂皮は交互に投入されることにより連続的に、又 Butterfly valve によつて自動的に Cooker に送られる。Cooker には 3kg/cm² の蒸気が送入され、又 Cooker 本体の内側にあつて回転する有孔円筒の攪拌作用によつて、油分の溶出が行われる。ここに生成した油脂、水分、残渣等は有孔円筒の篩目を通り、蒸気の圧力で Separator に送られる。Separator は重力による油水分離装置で、底部に沈降した廃液（残渣と膠水の混合物）を時々 Blow pipe から舷外に排出している間に、上層に分離浮上する油分は送油 Pipe を通して Receiving tank に送られる。

ひきつづいて解剖甲板で食用肉と分けられた、骨、舌、内臓その他の食用とならない採油原料は Kvaerner boiler に投入される。この Boiler もやはり Cooker と Separator の二つから構成されていて、Cooker の内部には廻転する有孔円筒がある。採油原料の投入前に予め海水を注入しておき、更に蒸気（4.2kg/cm²）を送つて油分の溶出を行う。有孔円筒の回転によつて採油原料の摩擦粉砕が行われ、油分の溶出は促進される。溶出された油分や廃液は有孔円筒の篩目を通つて Cooker の底部から Separator に送られる。Separator の底部に沈降した Grax は攪拌翼によつて絶えず緩慢に攪拌されながら、時々 Blow pipe から舷外に排出される。その間次第に上層に浮上する油分は送油 Pipe から Receiving tank に送られることは Hartmann boilerの場合と同様である。

このようにして Receiving tank に集められた鯨油は未だ若干の不純物を含むから、一旦 Heating tank に送り上げられ、DeLaval 遠心分離機によつて更に精製されて Settling tank に送られ、ここで計量された後 Main tank に流下される。捕鯨母船における製油の全工程はここで完了するのである。

戦後殊に重視されている、見掛上のいわゆる1頭当りの採油量を上げることは、資源の利用保護という点から見て必要な手段であることは言うまでもないが、又捕鯨事業の経営上から見ても好ましいものであることは論をまたない。

以上の見地から捕鯨母船における Kvaerner boiler, Hartmann boiler 関係の種々の廃液の含油量について予備的な知見を得るために、先づ二三の実験を行つた。

実験

1. Kvaerner boiler 廃液の含油量（1）

Kvaerner separator の底部から舷外に排出される廃液の試料をとる為、Blow pipe に1吋の Pipe を溶接し Cock を取つけた。全廃液について試料をとることは廃液量が多い為困難なので、才2回目の Blow（舷外排出）最後の Blow 及び両者の中間と思われる Blow が行われる際に、それぞれの Blow の間約30抄おきに Cock を短時間開放することによつて、ドラム罐に集め得たかなり大量の試料を混合攪拌しながら更に琺瑯ビーカーに約600～700grを分けとり、之を再び攪拌しながら約150gr前後の分析用試料を蒸発皿にとつた。之を蒸発干固して粉砕し Soxhlet 抽出器で粗脂肪を測定した。更に又此の粉砕試料の水分を測定し、この水分量と蒸発干固の際の水分減量とから、元の試料の水分を計算し、更に原廃液に対する粗脂肪の含量を計算によつて求め、残りを固形物として表わしたものが才1表である。

Table 1. Composition of Kvaerner boiler waste water.

No. of K. B.	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)
No. 1	80.9	1.3	17.8
No. 2	61.5	2.6	35.9
No. 3	65.5	3.5	31.0

* K.B. : Kvaerner boiler.

2. Kvaerner boiler 廃液の含油量（2）含油量測定値の変動とその要因について

才1表ではちがつた機械から任意の時に採取した廃液の含油量にかなりの変動が見られることを知つた。

又更に考慮すべきことは、廃液が骨粉、繊維質からなる沈殿物と、骨、皮に由来する膠分が海水に溶解した溶液とから成立つている為、試料採取用コック（Test cock）から採取した試料は忽ちその一部が沈降して、仲々均一な試料が得難いことである。

尚又 Soxhlet 抽出によつて含油量測定を行う際、試料の干燥粉末の秤量は船内実験室で粗天秤を用いて行うのであるから、若干の変動は当然予想される。そこで之等の点を確める為、二回の Sampling によつて、それぞれ干燥試料を作り Soxhlet 抽出を又二回づゝ繰返して行つた場合の変動の大さも同時に調べてみた。

その結果は才2表に示す通りである。

Table 2. Composition of Kvaerner boiler waste water.
(Source of variation of oil content)

No. of K. B. *	No. of sampling	No. of repeating	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)
K－1	S－1	R－1	78.3	1.9	19.8
		R－2	〃	1.8	19.9
	S－2	R－1	77.6	1.6	20.8
		R－2	〃	1.9	20.5
K－2	S－1	R－1	60.8	4.0	35.2
		R－2	〃	3.9	35.3
	S－2	R－1	60.7	4.0	35.3
		R－2	〃	4.1	35.2
K－3	S－1	R－1	85.7	4.7	9.6
		R－2	〃	4.7	9.6
	S－2	R－1	83.4	4.9	11.7
		R－2	〃	4.6	12.0
K－4	S－1	R－1	83.7	1.3	15.0
		R－2	〃	1.2	15.1
	S－2	R－1	76.3	2.0	21.7
		R－2	〃	2.0	21.7
K－5	S－1	R－1	52.7	3.8	43.5
		R－2	〃	3.9	43.4
	S－2	R－1	53.0	3.9	43.1
		R－2	〃	3.9	43.1
K－6	S－1	R－1	69.0	1.1	29.9
		R－2	〃	1.0	30.0
	S－2	R－1	64.8	1.2	34.0
		R－2	〃	1.5	33.7

* K－1 : No. 1 Kvaerner boiler.

3. Kvaerner boiler 洗滌液の含油量

Kvaerner boiler に採油原料を投入した後、海水で缶体（Cooker）や原料の洗滌を行い良質の鯨油を得ようとする試みは従来から実際に行われていたが、油分の損失があると云う理由で、連合軍監督官に禁止されたものである。洗滌液中に失われる油分は実際にどれ程であるかを知るため Kvaerner boiler の底部の Collector から洗滌液試料を採取し分析を行つた。その結果は才3表に示す通りであつた。

Table 3. Composition of Kvaerner boiler washing water.

No. of K. B.	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)
No. 3	93.2	0.4	6.4
No. 1	93.8	0.3	5.9
No. 5	94.7	0.1	5.2

4. Hartmann boiler 廃液の含油量

Hartmann boiler の底部から排出された廃液を Kvaerner separator の場合と同様に Blow pipe に取付けた試料採取用コック付 Pipe からとつたものの含油量を測定して見た。分析の方法は Kvaerner boilerの場合と同様で、結果は才4表に示す通りであつた。但し Hartmann boiler は当時母船に1基しかなく、又運転も連続的であるため、任意の Blow 時の廃液について試料を採取した。

Table 4. Composition of Hartmann boiler waste water.

No. of samples	Moistre (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)
No. 1	61.7	2.8	35.5
No. 2	77.5	0.2	22.3
No. 3	77.7	0.6	21.7
No. 4	73.5	2.6	23.9
No. 5	69.4	0.8	29.8
No. 6	81.8	1.1	17.1
No. 7	81.4	0.3	18.3
No. 8	81.5	0.2	18.3

考　　察

1. Kvaerner boiler 廃液の含油量はこの予備試験の結果について言うと最高4.9%，最低1.0%，平均2.8%であつた。今 Kvaerner boiler の廃液量を1回分約20 ton，1漁期の充填回数を1,000回とすれば、油分の損失は500～600 ton に達するのではないかと推測されるわけである。
2. 又含油量の測定値の変動が上記のようにかなり大きいことから、才2表について要因分析を試みた結果は次の表に示す通りであつた。

Analysis of variation source

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Variance
No. of K. B. (K)	4484.71	5	896.94 ××
Sampling (S)	22.04	1	22.04 ××
K × S	45.51	5	9.10 ××
R (KS)	16.05	12	1.34
Total	4568.31	28	

即ち、任意の時期に異つた Kvaerner separator から採取した廃液の含油量の変動が最大である。しかしこれは勿論単に機械自体の性能の差と言う訳ではなく、投入原料の種類や量、或は取扱者の操作等によつて影響を受けることは才1，2表を対比することによつても認め得ることである。又 Sampling を繰返して行つた場合

にも不注意に行うと、時にかなりの含油量測定値の変動が見られることが判つた。

3. Kvaerner boiler の洗滌液の含油量は 0.1%～0.4 %にすぎず、油分の損失に対して余り大きな影響はなさそうである。

4. Hartmann boiler 廃液の含油量は、最高2.6%, 最低0.2%, 平均1.8%で Kvaerner boiler 廃液の含油量より少い様である。

捕鯨母船工場廃液の研究（才2報）

—— DeLaval 遠心分離機廃液及びその Bowl 内残渣の含油量 ——

大倉　俊一

STUDIES ON WASTE WATER OF WHALING FACTORY SHIP (II)

—— Oil content of wastes related to DeLaval purifier. ——

Shunichi Okura

The oil content of waste water from DeLaval purifier was measured on 38 samples. Its mean value was 2.5 % and the distribution seemed to be of the Poisson type. Simultaneously the oil content of the residue in the bowl of purifier was measured (on the corresponding samples to those of waste water). The mean value was 12.4 %.

Either way, the loss of whale oil is negligible in the DeLaval purification process.

前　書

この実験を行つた当時の捕鯨母船橘立丸には900型 DeLaval 遠心分離機が7台あり、これによつて Separator で分けられた粗鯨油は更に多量の温海水を注加しながら洗滌、精製される。この際排出される廃液の量は15,000 ton の粗鯨油を精製する際は、おそらく5,000 ton に達する筈である。この工程における油分の損失を知る為に我々は DeLaval 遠心分離機廃液の含油量を実際に測定すると同時に、その Bowl 内にたまつた残渣の含油量も測定してみた。

実　験

1. 試料の採取

DeLaval遠心分離機の廃液試料は、その排水口から随時採取した。又残渣の試料は、廃液試料をとつた機械の掃除を行う際、Bowl 内残渣の層を垂直に短冊型にかきとり、平均の試料とみなした。

2. 含油量の測定

廃液の含油量は試料約50～60grを粗天秤でとり、直接液体用 Soxhlet 抽出器を用いて測定した。

Bowl 内残渣は上述のようにして採取した試料約200gr前後を粗天秤でとり、その干燥減量から水分の%を求めた後固体用 Soxhlet 抽出器で含油量を測定し、原廃液の含油量を計算で求めた。（我々の実験では船の動揺のため化学天秤を用いることが出来ない。以下の実験はすべて粗天秤を用いて行つたものである。）

3. 実験の結果

実験を行つた順に、その結果を示すと才1表の通りである。

Table 1. Oil content in waste water and residue of DeLaval purifier.

No. of samples	No. of DeLaval purifier	Waste water	Residue in the bowl			
		Crude fat (%)	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)	Weight (kg)
1	1	1.0	37.5	12.9	49.6	4.2
2	2	2.4	47.8	19.0	33.2	
3	3	2.2	36.2	11.5	52.3	8.3
4	4	0.3	44.5	9.9	45.6	
5	5	0.5	30.0	10.1	59.9	8.2
6	6	0.2	25.5	7.3	67.2	
7	7	0.2	41.6	11.6	46.8	
8	1	0.4	36.1	10.3	53.6	
9	3	0.7	37.7	13.2	49.1	
10	4	0.8	55.0	10.9	34.1	
11	5	0.3	42.9	11.8	45.3	
12	4	0.3	34.9	6.1	59.0	
13	7	0.1	53.2	10.3	36.5	
14	2	23.0 ×	40.2	10.6	49.2	
15	1	0.2	49.7	7.0	43.3	
16	2	20.3 ×	43.5	9.3	47.2	
17	3	1.1	48.9	8.7	42.4	
18	3	0.1	46.8	10.5	42.7	5.2
19	3	0.6	41.0	9.7	49.3	
20	4	0.1	41.1	8.3	50.6	
21	4	0.2	47.3	10.6	42.1	4.9
22	5	1.2	44.3	8.3	47.4	
23	5	0.2	46.7	9.5	43.8	
24	6	0.5	45.1	10.4	44.5	4.2
25	4	0.1	37.1	10.3	52.6	5.5
26	6	0.1	33.3	11.4	55.3	
27	7	0.2	37.3	10.7	52.0	
28	4	0.1	30.1	14.9	55.0	4.7
29	7	0.1	30.0	25.9	44.1	
30	2	0.1	38.3	23.9	37.8	3.7
31	5	0.2	38.0	15.3	46.7	
32	4	0.1	49.4	10.9	39.7	5.0
33	2	0.1	35.6	30.8	33.6	
34	4	0.1	46.0	9.6	44.4	
35	3	0.1	42.8	11.3	45.9	
36	4	0.1	13.9	32.4	53.7	3.8
37	2	0.1	34.9	9.1	56.0	
38	2	0.1	42.5	7.3	50.2	
Maximum		23.0	55.0	32.4	67.2	8.3
Minimum		0.1	13.9	6.1	33.2	3.7
Mean		2.54	40.18	12.41	47.41	6.25

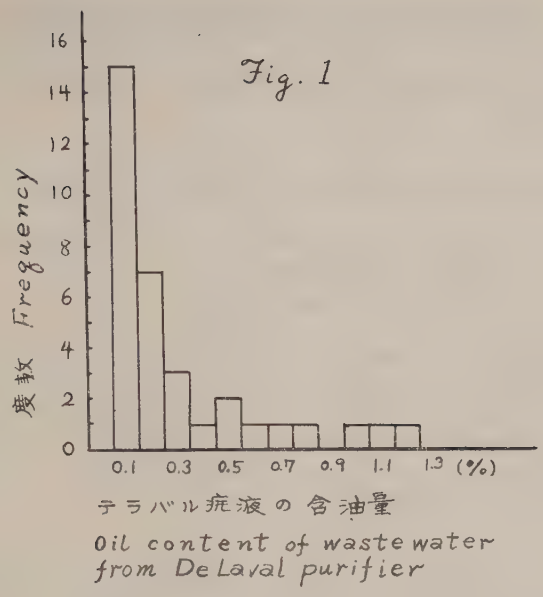


Fig. 1

考　　察

DeLaval 遠心分離機廃液の含油量が20%以上（23.0, 20.3%）に達したことが2回あつた。これは何れもNo.2の DeLaval 遠心分離機から取つた試料で、その原因は機械の故障であつた。そしてその故障は修理することによつて除かれたことは、その後の実験結果から見て明らかである。この2個の数値を除いた場合、含油量の最高は2.4%, 最低は0.1%で、平均0.4%であつた。

又含油量の度数分布を描いて見ると（第1図）ポアソン分布型である。したがつて含油量が異常に多い場合は、機械の故障とか、操作の不注意とかに原因があると考えるべきである。我々はこの点に試験中気付いたので、遠心機室に常に試験管を備え、時々廃液をとり、油分が分離しているかどうか、又乳化していないか等の点を取扱者に簡単に見られるようにした。更に疑わしい時には目盛付遠心管に廃液をとり、実験用小型遠心分離機で振りわけて、大約の含油量を測定した。その結果によつて、機械や温海水の量の調節を行い、次第に廃液の含油量を減少することが出来た。すなわち第1表で見られる通り、殆んど0.1%以下に含油量を引下げることが出来たのである。

今1漁期 15,000 ton の粗鯨油を精製するには、少くとも5,000 ton の廃液ができるわけである。かりに含油量平均2.5%とすれば1漁期に失われる鯨油は125tonに達する。我々は廃液の含油量をしらべ、現場と連絡して管理を行つた結果、廃液含量を0.1%以下に引下げることができたわけで、恐らく100ton近くの鯨油の損失を未然に防ぎ得たことになる。

又 Bowl 内残渣は平均（8時間運転として）6.2kgで含油量の最高は32.4%、最低6.1%、平均12.4%であつた。ただしこれによつて失われる鯨油はごく少量である。

捕鯨母船工場廃液の研究 (オ3報)

骨粉工場に於ける原料廃液、脱水機廃液、脱水した Grax 及び骨粉製品の含油量

大倉 俊一

STUDIES ON WASTE WATER OF WHALING FACTORY SHIP (III)

Oil content of raw material (waste of Kvaerner boiler), waste water from dehydrator, dehydrated grax and manufactured bone meal.

Shunichi Okura

In 1948/49, 1949/50 Antarctic seasons, Hashidate-maru factory manufactured bone meal to utilize a portion of Kvaerner boiler waste.

The oil content of raw material (waste of Kvaerner boiler), waste water from dehydrator, dehydrated grax and manufactured bone meal was measured.

It was recognized that the most of oil in waste was separated into waste water of dehydrator in the process of dehydration.

前書

1948～49年度、1949～50年度の出漁にあたり、母船橋立丸は鯨体の完全利用という立てまえから、Kvaerner boiler 廃液を利用して、骨粉の製造を行つた。

骨粉の製造工程は、先ず Kvaerner boiler の廃液を横型遠心機にかけ、脱水機廃液と、脱水 Grax とに分けた後脱水 Grax を干燥機（横型4段、攪拌機附、ジヤケツト加熱式）で干燥して製品とするものである。

我々は原料廃液、脱水機廃液、脱水 Grax, 骨粉製品の各々について、その含油量を測定した。その結果をここに報告する。

実験

1. 原料廃液*** の含油量

原料廃液は前述の通り Kvaerner boiler 廃液に外ならない。分析の為の試料は廃液 Tank から直接とつた。分析の方法は前報と同様で、その結果は才1表に示す通りであつた。

2. 脱水機廃液**の含油量：

原料廃液を脱水機にかけて分けられた廃液をとり、その含油量をしらべた。結果は才2表の通りである。

3. 脱水 Grax* の含油量

脱水機で廃液と分けられた脱水 Grax の含油量を測定した結果は才3表に示す通りであつた。

4. 骨粉製品の含油量

干燥機から出て来た骨粉製品の含油量をしらべた結果は才4表に示す通りであつた。この場合は特に骨粉粒の大きさと含油量の関係も調べてみることにした。

(註) * Grax ; 廃液中の固体部分（骨粉、筋肉繊維等）
**Glue water ; 廃液の液体部分（膠水）
*** Waste water ; 廃液

Table 1. Oil content of Kvaerner boiler waste.

Sample no.	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)
1	71.3	2.2	26.5
2	68.0	2.5	29.5
3	76.8	6.7	16.5
4	57.0	4.4	38.6
5	75.6	2.0	22.4
6	73.3	3.3	23.4
7	63.7	5.0	31.3
8	64.7	2.4	32.9
9	69.6	3.5	26.9
10	70.7	2.1	27.2
11	51.3	3.2	45.5
12	72.7	0.7	26.6
18	71.4	2.8	25.8
14	78.0	1.9	20.1

Table 2. Oil content of waste water from dehydrator.

Sample no.	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)
1	83.3	1.2	15.5
2	76.3	3.8	19.9
3	77.8	7.5	14.7
4	72.2	2.7	25.1
5	78.2	3.6	18.2
6	82.3	1.2	16.5
7	77.3	5.4	17.3
8	68.0	1.8	30.2
9	79.2	3.2	17.6
10	71.1	2.8	26.1
11	80.3	1.4	18.3
12	79.2	0.4	20.4
13	84.8	3.1	12.1
14	83.4	2.1	14.5

Table 3. Oil content of dehydrated grax.

Sample no.	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)
1	36.8	2.6	60.6
2	36.6	2.5	60.9
3	43.9	1.6	54.5
4	32.8	0.5	66.7
5	37.6	1.7	61.7
6	36.6	0.5	62.9
7	39.8	2.3	57.9
8	35.9	1.0	63.1
9	35.2	3.8	61.0
10	35.5	1.0	63.5
11	45.5	1.1	53.4
12	37.1	0.8	62.1
13	45.5	2.1	52.4
14	45.3	1.4	53.3

Table 4. Oil content of bone meal pruduct.

Sample no.	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)	Size of particle (mesh)	Yield (%)
1	8.0	4.4	87.6	—	
2	12.0	1.8	86.2	> 10	—
	6.0	1.5	92.5	10~40	—
	6.0	1.3	92.7	40~80	—
	6.0	1.5	92.5	< 80	—
3	1.5	1.8	96.7	> 10	—
	1.6	2.9	95.5	10~40	—
	1.6	2.1	96.3	40~80	—
	1.6	2.0	96.4	< 80	—
4	3.1	0.8	96.1	—	
5	5.0	3.5	91.5	—	
6	3.6	2.3	94.1	> 10	45.6
	1.3	2.0	96.7	10~40	26.3
	2.2	2.0	95.8	40~80	15.6
	1.9	2.1	96.0	< 80	12.5
7	1.0	2.3	96.8	—	
8	13.5	1.8	84.7	—	
9	1.0	2.7	96.3	> 10	—
	0.7	2.3	97.0	10~40	—
	1.1	2.5	96.4	40~80	—
	1.3	1.8	96.9	< 80	—
10	2.6	0.8	96.6	> 10	26.3
	1.5	1.0	97.5	10~40	43.4
	2.9	1.4	96.7	40~80	19.9
	1.8	1.6	96.6	< 80	10.4
11	1.4	2.1	96.5	> 10	13.2
	0.3	2.0	97.7	10~40	44.4
	0.4	1.9	97.7	40~80	22.4
	1.1	2.1	96.8	< 80	20.0
12	1.3	1.1	97.6	—	
13	2.6	2.7	94.7	—	
14	3.1	2.0	94.9	—	
(15)	0.4	1.0	98.6	—	
(16)	1.2	1.7	97.1	—	

考察及び要約

1. 原料廃液，脱水機廃液、脱水 Grax 各14試料の平均組成は次の通りである。

Samples	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)
Raw material (Kvaerner boiler waste)	68.86	3.05	28.09
Waste water from dehydrator	78.10	2.87	19.03
Dehydrated grax	32.86	1.56	59.58

2. 又各工程における含油量の最高、最低、棄却限界（$\alpha=0.05$)、母平均の信頼限界（信頼度＝0.90）は次の通りである。

Oil content	Max.	Min.	Limit of rejection.	Limit of confidence	u^2
Raw material (Kvaerner boiler waste)	6.7 %	0.7 %	% 0.3～6.4 %	% 2.2～3.9 %	2.2765 %
Waste water from dehydrator	7.5	0.4	0～7.0	1.7～4.0	3,4622
Dehydrated grax	3.8	0.8	0～3.7	0～3.3	0.9246

3. 水分、固形物の%について各製造工程の試料に対する母平均の信頼限界を求めておけば、骨粉製造の際における脱水 Grax，製品等の歩留りを推定出来るわけである。不偏分散及び信頼度 0.90 における母平均の信頼限界を計算して表示すると次のようになる。

Samples	Moisture		Dry matter	
	u^2	Confidence lim.	u^2	Confidence lim
Raw material (Kvaerner boiler waste)	56.6532	% 68.7±4.7 %	55.1013	% 28.1±4 3 %
Waste water from dehydrator	24.1992	78.1±2.8	25.1268	19.0±2.9
Dehyrated grax	49.7996	38.9±4.1	24.3395	59.6±2.8

上の表の水分の数値から脱水 Grax の原料廃液に対する歩留りを計算すると、23.5%±4.0%で、又固形物の数値から同じく歩留を計算すると25.9±3.5%であつた。

又製品の水分を2%とおさえて脱水 Grax に対する製品歩留りを脱水 Grax の平均水分%から計算すると62.3%、固形物%から計算すると 60.0%位となる。（脱水機廃液の方にも固形物が流出するから原料廃液から直接歩留りを計算ずるのは若干の誤差が出る。）

4. 各製造工程（原料廃液．脱水機廃液、脱水 Grax）における含油量について要因分析を行つて見ると、

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Variance
製造工程 Process	1434.71	2	717.36 ×
試　料 Sample	5314.00	13	398.77 ×
P×S＝E	3661.29	21	140.81
Total	10410.00	41	

すなわち各製造工程によつて含油量には危険率（$\alpha=0.05$）以下で有意な差が認められる。更に詳しく検定すると、原料廃液と脱水機廃液の間には差があるとは言えないが、この両者の含油量と脱水 Grax 含油量の間には有意差が認められる。（$|D| \geqq 129$）

又採取した試料の間にもかなり大きな変動があり、その差も危険率$\alpha=0.05$以下で有意である。

5. 即ち原料廃液の油分の大部分が、脱水機の遠心力によつて脱水機廃液の方に移行するということは興味ある事実である。これは連続式遠心分離機によつて Kvaerner boiler 廃液中から油分を回収する事が可能であることを示差するものである。

6. 骨粉製品の組成は才4表に示した通りであるが、篩分けして粒度の大きさを分けたものについて含油量を測定した結果（試料番号 2. 3. 6. 9. 10. 11）を要因分析してみると

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Variance
Size of particle (Sz)	4.45	3	1.52
Sample (S)	378.37	5	75.67 ××
Sz×S	179.70	15	11.98
Total	552.62	23	

となり、粒子の大いさの差による含油量のちがいは認められず、むしろ、試料間の含油量の差が危険率 $\alpha=0.01$以下で認められた。微細粒子の表面における油分の吸着はこの点から見ると、たといあるにしても非常に弱いものであつて、加熱や遠心力で簡単に分離するもののようである。

後　　記

同様な実験が1949/50年度ノールウエー捕鯨母船で行われた。之は Vibrating screen や Super D-canter による試験であるから、将来我々の回収試験の報告において比較検討する予定であるが、こゝで、Vibrating screen と本試験に用いた遠心脱水機の性能を比較してみると、次の様である。

Items	Vibrating screen	Dehydrator
Dry matter in the grax	32%	59.6%
Oil content of the grax	4.0～6.0 %	0.8～3.8 %
Oil content of the bone glue water	1.5～2.5 %	0.4～7.5 %
Oil content of the bone/meat glue water	6.0～9.5 %	

文　　献

1) T. Sparre ; Norsk Hvalfangst-Tidende, 40, 377 (1951)

捕鯨母船工場廃液の研究 (才4報)

—— Kvaerner boiler の廃液量と廃液の含油量 ——

大倉 俊一、林 良平

STUDIES ON WASTE WATER OF WHALING FACTORY SHIP (IV)

Volume and oil content of Kvaerner boiler waste water.

Shunich Okura and Ryohei Hayashi

The volume and the oil content of Kvaerner boiler waste water was measured in the practical scale, and the loss of whale oil in it was estimated to be about 6% of the manufactured oil.

The volume of waste water of the Kvaerner boiler was about 21.0 m^3 for one filling, and the oil content in it was about 1.5%.

前 書

Kvaerner boiler 廃液中の含油量については、既に報告した結果によつて大約の見当がつけられる。しかし廃液の量を知らなければ、失われる油分を量的に推定することが出来ない。又 Test cock からとつた試料の組成が廃液全体の組成を代表しているかどうかも不明である。この点を考慮して我々は次のような試験を行つた。

試 験

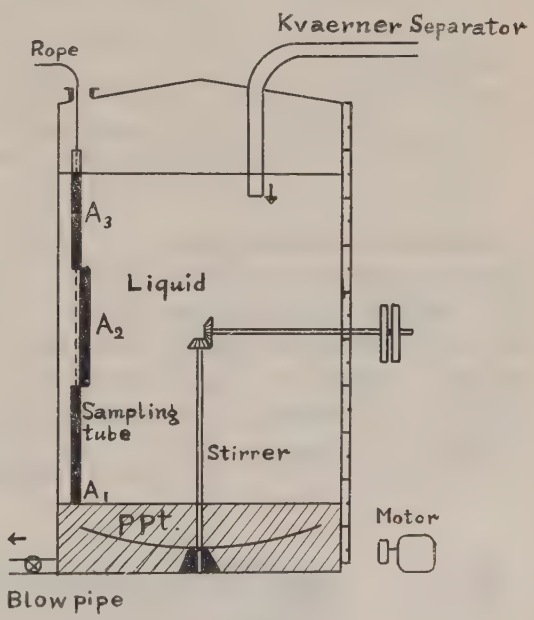
1. **廃液タンクの設置**：

この試験を行うため特に Receiving tank を改造して才1図に示すような廃液タンクを設けた。その大いさは、縦横各2.45m, 頂高3m, 容積は約16m^3 で、Separator から廃液を導入する管、攪拌機、及び試料採取孔を備えている。

2. **試験の方針**：

Kvaerner boiler を1回運転して Blow の度毎に廃液を集めた場合、廃液の一部はどうしても Separator の中に残留するので (Separator の容量は約10m^3) 廃液の実際の量を正確に測定することができないわけである。又 Separator に温海水を送つて残つた廃液を更に廃液槽に Blow すれば、失われた油分の総量は実際に殆んど近いであろうが、廃液量は実際とちがつて来る。そこで廃液量の測定をなるべく実際に近づけるため同一の Boiler を連続3回位運転して、その際の廃液の全量をタンクに送り、最後に Separator に温海水を送りこんで、Separator 中に残つた廃液を全部廃液タンクにとり、3回運転に対する廃液の全量を測定した。このようにして比較的確からしい1回運転に対する廃液量を求めると同時に、この際得られた試料について廃液の含油量を測定した。ただし、1回の運転で排出される廃液の全部をタンクに収容出来ない為2回に分けて (才6表、廃液AとB) とり、毎回容量の測定と分析試料の採取を行つた。

Fig. 1. Waste Water Tank



才1回試験

1. 投入原料

投入原料は種類別に重量を測つた後、Cooker に充塡した。その細目は才1表に示す通りである。

Table 1. Weight of raw materials filled in Kvaerner boiler. (kg)

Number of filling	Blubber	Bone	Tongue	Internal organ	Fat of meat	Others	Total
I	60	7110	2120	3540	4850	2690	20370
II	—	8090	1050	760	—	9930	19830
III	—	10120	—	1330	10120	—	21570
Total	60	25320	3170	5630	14970	12620	61770

2. Kvaerner boiler の運転狀態

Kvaerner boiler は No.2 を使用した。運転の時間は才2表に示す通りである。

Table 2. Record of operation.

Number of operation	Commenced sending steam	Commenced sending oil	Completed sending oil
I	12 : 38	13 : 40	16 : 30
II	19 : 00	20 : 00	23 : 20
III	00 : 29	01 : 00	04 : 20

又 Cooker 内の蒸気圧上昇と時間との関係は才3表に示す通りであつた。

Table 3. Rise of steampressure and the time needed. (min)

Number of operation	0 kg/cm²	0.6 kg/cm²	1.0 kg/cm²	2.0 kg/cm²	3.0 kg/cm²	4.0 kg/cm²
I	0	22	27	39	51	62
II	0	24	30	36	41	47
III	0	9	13	23	29	40

更に有孔円筒の回転用モーターの負荷電流と経過時間との関係は才4表に示す通りであつた。

Table 4. The load of motor (Amp.) for filter drum and the lapse of time.

Number of operation	No load	Lapse of time (min)																								
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280
I	10	25	25	25	25	20	25	20	40	30	70	85	80	70	60	60	50	40	40	35	30	35	25	30	30					
II	10	30	25	25	25	20	20	20	25	25	30	25	30	35	45	45	50	50	50	30	30	35	30	40	40	50	50	50		
III	10	50	40	40	30	30	30	25	30	30	30	30	45	50	40	40	30	35	35	35	30	35	30	30	30	30	35	40	40	40

3. 廢液量の測定と分析用試料の採取

廢液タンクに送られた廢液は攪拌機をつかつても、しばらくすると液狀部と沈澱部に分離する。我々の用意した試料採取機では（才3図）液狀部の試料しかとることが出来ないので、才1図に示したようにA_1, A_2, A_3の順序に綱に目印をつけながら垂直に試料を各2回繰返してとり、液狀部の試料とした。沈澱部は廢液タンクの排出管から最初舷外に Blow される部分をバケツにとつて分析試料とした。

又液の全量はタンクに取つけたゲーヂで測り、A_1の試料をとつた時の綱の目印から液狀部及び沈澱部の容積を測定した。（才5表参照）

Fig. 2. Sampling apparatus.



（註） 内径5cm, 長さ100cm, 硝子製

Table 5. Records of the test.

No. of blow	Lapse of time	Time needed for blow off	Vol. of waste water ($\overline{m}^3$) Liquid (A)	Ppt. (B)	No. of sample	No. of filling
1	22(min)	60(sec)				
2	30	40				
3	31	50				
4	37	55	15.3	0.9	1	
5	41	70	(Total	16.2 $\overline{m}^3$)		
6	48	10				I
7	51	25				
8	128	7				
9	150	18				
10	153	25	6.1	2.5	2	
11	154	19	(Total	8.6 $\overline{m}^3$)		
12	176	20				
1	26	85				
2	28	18				
3	31	84				
4	33	80				
5	35	82				
6	37	41				
7	40	65	15.0	2.5		
8	42	63	(Total	15.0 $\overline{m}^3$)		
9	44	98				
10	46	69			3	
11	48	167				
12	52	84				
13	54	152				
14	56	25				II
15	57	81				
16	60	107				
17	83	78				
18	84	124				
19	93	25				
20	96	81				
21	149	40				
22	151	70				
23	155	120	5.7	0.9		
24	165	126	(Total	6.6 $\overline{m}^3$)	4	
25	177	115				
26	189	79				
27	211	40				
1	33	70				
2	41	47				
3	52	73				
4	78	46				
5	96	60	9.8	0		
6	108	43	(Total	9.8 $\overline{m}^3$)		
7	113	27				
8	136	60			5	
9	134	36				
10	143	49				
11	146	53				III
12	150	42				
13	156	55				
14	169	30				
15	231	10				
16	232	30				
17	233	20	6.8	0	6	
18	236	70	(Total	6.8 $\overline{m}^3$)		
19	237	25				
20	238	90				
1	52	10				IV
2	63	3	6.8		7	Warmed
3	67	3	(Total	12.7 $\overline{m}^3$)		sea water

又試料採取機は此の外にも種々の形状のものを試作して準備したのであるが、才3図のものが取扱簡便で廃液の様子も見られるので、もつぱらこれを使つた。

4. 分析の方法

上に述べたようにして採取した試料を、バケツの中でよくかきまぜながら約600～700grを琺瑯ビーカーにとり、之を更にかきまぜながら約150～200grの分析用試料を蒸発皿にとり100～105°Cで乾燥した。その時の水分減量と粗乾燥物の一部をとつて乳鉢で更に細く砕いたもの約10grを秤量管にとり、恒量にした時の水分減量とから原試料の水分の%を計算した。粗脂肪の%は粗乾燥物をSoxhlet脂肪抽出器で測定し、水分、粗脂肪以外のものは固形物としてあらわした。ただし秤量はすべて粗天秤を用いて行つた。

5. 廃液の量及び組成と失われた鯨油の量

このようにして測定した廃液の組成と、粗脂肪の%と廃液量とから計算した損失油分の量とは才6表に示す通りであつた。同時にReceiving tankで測定した採油量も示した。

Table 6. Composition of waste water.

Samples	Moisture %	Crude fat %	Dry matter %	Vol. of waste m³	Oil lost kg	Oil gaind ton
1A — Liquid	81.6	3.4	15.0	15.3	520	
1B — Ppt.	66.9	6.0	27.1	0.9	54	3.2
2A — Liquid	66.9	5.9	27.2	6.1	360	
2B — Ppt.	58.8	11.9	29.3	2.5	298	
3A — Liquid	81.7	4.6	13.7	15.0	690	
3B — Ppt.	70.8	6.5	22.7	1.0	65	4.0
4A — Liquid	78.8	3.1	18.1	5.7	177	
4B — Ppt.	60.5	7.8	31.7	0.9	70	
5A — Liquid	80.2	1.0	18.8	9.8	98	
5B — Ppt.	——	——	——	0	——	4.5
6A — Liquid	72.6	2.6	24.8	6.8	177	
6B — Ppt.	——	——	——	0	——	
7A — Liquid	70.4	10.8	18.8	11.8	1274	
7B — Ppt.	69.3	5.9	24.8	0.9	53	0
Total				76.7	3831	11.7

才2回試験

1. 投入原料の檢量

前回と同様に投入原料を種類別に檢量を行つた後充塡した。結果は才7表に示す通りであつた。

Table 7. Weight of raw materials filled in Kvaerner boiler. (ton)

Number of operation	Blubber	Bone	Tongue	Internal fat	Others	Total
I	0.80	5.05	2.30	3.45	6.60	18.20
II	1.95	2.10	2.35	2.25	9.85	18.50
III	2.15	7.85	2.55	1.60	3.95	18.05
IV	1.35	4.20	2.20	4.35	6.70	18.80
Total	6.25	19.20	9.40	11.65	27.05	73.55
Mean						18.35

2. 運転狀態

Kvaerner boiler の運転は連続して4回行つたのであるが、各回の運転時間や舷外 Blow の回数、廃液量等は次8表に示す通りであつた。

Table 8. Conditions of operation of Kvaerner boiler.

Number and time of operation	No. of sample	Number of blow off	Vol. of waste water m^3	Mean of waste water per 1 blow off m^3
I 5Hr	1	30	14.7	0.49
	2	27	13.5	0.50
II 4Hr 5min	3	13	14.3	1.10
III 5Hr	4	32	14.1	0.44
IV 5Hr 5min	5	25	13.7	0.39
	6	21	13.6	0.65
Total 19Hr 10min		158	83.9	
Mean 4Hr 49min		39.5	21.0	0.53

3. 廃液の組成と損失油量

前回と同様にして廃液量の測定、試料の採取及び分析を行い舷外に排出された油分の量を計算した。その結果は次9表に示す通りであつた。

Table 9. Composition of waste water and weight of lost oil.

Samples	Moisture %	Crude fat %	Dry matter %	Vol. of waste water m^3	Lost oil kg	Gained oil ton
* 1 — Liquid	96.3	0.6	3.1	13.0	78	**
1 — Ppt.	77.4	2.1	20.5	1.7	36	I
* 2 — Liquid	82.5	0.7	16.8	12.2	85	4.7
2 — Ppt.	59.7	6.4	33.9	1.3	83	**
* 3 — Liquid	78.7	2.0	19.3	12.3	246	II
3 — Ppt.	72.3	5.0	22.7	2.0	100	4.9
* 4 — Liquid	86.3	1.1	12.6	12.3	135	**
4 — Ppt.	66.1	5.4	28.5	1.8	97	III
* 5 — Liquid	78.5	1.5	20.0	12.0	180	6.1
5 — Ppt.	65.7	3.6	30.7	1.7	61	**
* 6 — Liquid	81.3	1.3	17.4	12.4	161	IV
6 — Ppt.	72.2	2.5	25.3	1.2	30	5.4
Total				83.9	1292	21.1

註) 1. 温海水注入は行わなかつた。

2. ** 印をつけた数字は運転回数を示す。

3. * 印をつけた数字は廃液タンクに収容して試料をとつた順序を示す。

考　　察

1. この試験で得た結果を要約してみると次のようになる。

Iems	Test no.1	Test no.2
Mean volume of waste water per one operation.	25.5 m^3	21.0 m^3
Liquid	23.5 〃	18.6 〃
Precipitate	2.0 〃	2.4 〃
Weight of whae oil lost in waste water.	3836 kg	1292 kg
Liquid	3296 〃	885 〃
Precipitate	540 〃	407 〃
Mean of gained oil per one operation	3.9 ton	5.3 ton
Gained oil/Weight of raw materials	18.9%	28.7%
Lost oil/ Gained oil	32.8%	6.05%
Lost oil/Vol. of waste water	5.00%	1.52%
Weight of lost oil liquid (kg)/Vol. of waste liquid	4.68%	1.19%
Weight of lost oil in precipitate/Vol. of waste precipitate	8.71%	4.04%

2. 1回運転に対する廃液量は才2回試験において Separator 中に残つた分も考慮に入れて21～22m^3位であると考えられる。但し才1回試験は初めての経験である為、作業者の操作に対する不馴れな点も考えなければならない。従つて種々の考察は才2回試験のデーターについて行うのが適当である。
3. 損失油分の採油量に対する割合は才1回試験では 32.8%、才2回試験では6.1%であつた。才1回の試験は前述の様に操作に不馴れの為と、温海水注入の際 Separator に残つていた油分をも知らずに排出した為に特に油の損失が多くなつたものと認められる。温海水注入による損失を除いて損失油分に対する採油量の割合を計算すると21.4%になる。才1回の試験は失敗であつたけれども、とにかく才2回試験と対比することによつて、送油や舷外 Blow の操作の良否によつて油分の損失が大きく左右されることがわかる。又 Separator の中にはゲージグラスにあらわれなくても、かなりの油分が残つていることがあることを知つたわけである。才2回の試験における採油量に対する損失油分の量の割合から計算すると、15,000 ton の鯨油を生産した場合、その60%が Kvaerner boiler で採油されるものと見て、約550ton の鯨油が Kvaerner boiler の舷外 Blow によつて失われることになる。又才1回試験の結果から、（採油量に対する損失率21.4% として）同様に計算すると損失は1,900ton に達する。
4. 廃液の平均含油量は1.5%である。これらの数値は何れも従来 Test cock からとつた廃液の試料の含油量の範囲内にある。
5. 蒸気圧上昇の表から見ると、連続運転の場合は定圧（4.2kg/cm^2）に達するまでの時間が後になる程短縮されている。蒸気の節約という点からみて注意すべきことであろう。
6. 有孔円筒廻転用モーターの負荷電流は表に示した通りである。棄却限界（10～63 Amp）を出ている場合は恐らく一時に多量の舷外 Blow を行つた為、罐体に水が少なくなり、大きな負荷を与えたものと認められる。アンメーターは Cooker の傍で楽に見える位置にとりつけ適切な舷外 Blow を行うべきである。罐体に水をなくさないようにすることは、Kvaerner boiler 本来の採油方式（煮取法）から見ても、又鯨油の品質改善と云う点から見ても特に注意すべきことではないかと思われる。
7. 才1回試験で油分の損失が多かつた（才2回に比して）ことは、
   1. 試験操作に不馴れであつた点を除いて
   2. 舷外 Blow の回数が少く一時に大量の廃液が排出された。
   3. 投入原料が多すぎた。（普通は17～18ton）
   4. 含油量の少い雑原料が多かつた。

   などの点に原因があるのではないかと思われる。

捕鯨母船工場廃液の研究 (第5報)

——Kvaerner boiler 廃液の含油量と水分量との相関について——

大倉俊一、田口吉彦

STUDIES ON WASTE WATER OF WHALING FACTORY SHIP (V)

Correlation between the oil content and moisture of Kvaerner boiler waste water.

Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi

1. Oil content of Kvaerner boiler waste water (sampled by test cock) was estimated to 3.3±1.3%. (Confidence coefficient $1-2\alpha=0.90$)

2. The oil content (x) and the moisture (w) of waste water are closely connected with each other.

It is expressed in the following moods.

$$\frac{1}{w} = 0.45 \log x + 1.16$$

or $$w = 84.1 - 22.5 \log x$$

3. Thereafter some consideration was given to decreasing the loss of whale oil in waste water of Kvaerner boiler.

前　　書

第4報におけるように連続運転試験をくり返して行えば、廃液量や廃液の平均含油量はほぼ正確に測定できるわけであるが、作業を犠牲にしての試験であるから、その実施に当つては種々の困難をともなう。

そこで第1報に述べたような Test cock から試料をとり、その含油量の平均や分散を求めて廃液タンクを用いて行つた廃液の含油量の測定値と比較して見ておくことは、今後の研究を進める上に必要であると考え、次の試験を行つてみた。

実　　験

1. 試料の採取と分析の方法

任意の時間に Test cock を開いて試料を半切ドラム罐にとり、これから更に既に述べた方法によつて分析用試料をとり、水分、含油量等を測定した。

2. 試験の結果

試験の結果は第1表に示す通りである。参考のために Kvaerner boiler の運転時間、投入原料の内訳、重量等も記載した。

Table 1. Composition of Kvaerner boiler waste water and the data of operation.

No. of sample	No. of K. B.	Moisture %	Crude fat %	Dry matter %	Time of operation hr min	Raw materials (ton)
1	III	69.13	4.74	26.13	3 - 30	Bone 8, Internal fat 3, Tongue 1.5, Others 5.
2	III	84.51	1.06	14.43	4 - 00	Bone 8, Others 9.
3	IV	70.51	3.08	26.41	5 - 00	*Mantle groove 2, Bone 5, Tongue 2.5, Internal fat 2, Others 6.
4	V	66.52	4.73	28.75	5 - 00	Bone 14, Blubber 2.
5	VI	61.09	1.04	37.87	5 - 00	Bone 7, Blubber 4.
6	I	66.52	3.02	30.46	4 - 10	Bone 10.
7	I	62.35	2.35	35.30	3 - 30	Mantle groove 1, Bone 6, Others 2.
8	VI	67.46	1.93	30.61	3 - 00	Blubber 2, Bone 8, Others 3.
9	IV	63.34	7.82	28.84	3 - 15	Bone 11, Internal fat 2, Others 3.
10	III	77.90	2.12	19.98	3 - 15	Blubber 1, Bone 9, Internal fat 4, Others 4.
11	III	83.25	0.93	15.82	5 - 00	Mantle groove 5, Bone 4, Internal fat 4, Others 4.
12	II	76.35	3.24	20.41	4 - 00	Mantle groove 3, Bone 5, Tongue 2.5, Internal fat 3, Others 4.
13	V	66.65	6.71	26.64	4 - 00	Blubber 5, Bone 8.

* Mantle groove = 畝 = une

考　　察

1. **廃液含油量の棄却限界及び母平均の信頼限界**

棄却限界法によつて危険率 $\alpha=0.05$ で廃液含油量の棄却限界を求めると、3.3%±4.9% となる。ただし不偏差分散 $U_e=4.664$ である。

又廃液の含油量の母平均の信頼限界を信頼度0.90で求めると3.3%±1.3%である。

2. **Test cock 試料と廃液 Tank 試料との比較**

第4報における Kvaerner boiler 連続運転試験の際の廃液タンクの各試料毎に液状部、沈澱部を合せて平均の含油量を求めると、下の表のようになる。

No. of test	1	2	3	4	5	6	Mean
I	3.5 %	7.7 %	4.7 %	4.0 %	1.0 %	2.6 %	3.92 %
II	0.8	1.2	2.4	1.6	1.7	1.4	1.52
Mean	——	——	——	——	——	——	2.72

この12個の試料の平均値と、上述の Test cock からとつた13試料の平均値とを比較してみると、両者の間には母分散の差は認められず、平均値の間にも有意な差は認められない。

又、連続運転試料の含油量の平均値2.7%を母平均と考えて、Test cock からとつた試料の標本平均と比較してみると、ここに得られた含油量の測定値は、平均2.7% の正規母集団からとつた標本でないとは言えない。

要するに我々は Test cock から取つた試料の含油量をしらべることによつて、実際の廃液の含油量について色々と考察を行つてみても差支えないものと考える。

3. **運転時間と廃液量との関係**

この場合は両者の間に関係はなさそうである。

4. **廃液の含油量と水分との関係**

これを図示してみると第1図の様になる。×印のものを除いて見ると水分と含油量の間には相関関係がありそうである。そしてこれらの×印のものについて第1表をもう一度しらべて見ると、投入量が9～11.5ton で、通常(16～18ton) よりも少い。すなわち投入原料の少い場合は水分が少くても含油量が少いと言うことがわかる。以後このような場合は例外として除いて考えることにする。今、廃液中の油分が乳化状態にあるとすれば、その含油量は廃液中の膠水の濃度、あるいは膠水の粘度に関係すると言うことは考えうることである。従つて廃液の水分が多い場合は粘度が低いため含油量が少く、水分の少ない時は反対に含油量が多いと言うことに対して一つの説明が与えられるわけである。宮沢氏[1]によれば、コンニヤクの濃度 (c) と粘度 (η) との関係は Arrhenius 氏が普通の溶液に適用した実験式

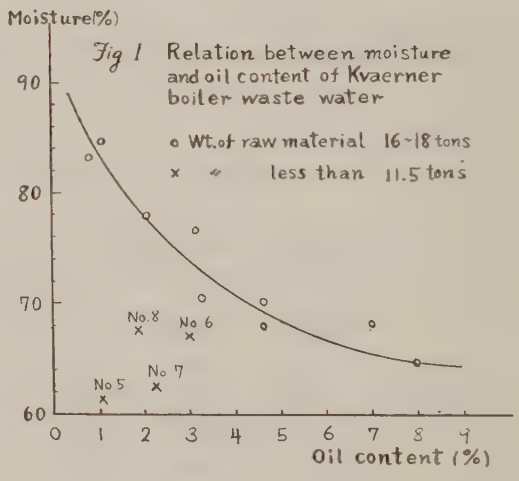


Fig 1 Relation between moisture and oil content of Kvaerner boiler waste water

○ Wt.of raw material 16~18 tons

× 〃 less than 11.5 tons

$$\eta = A^c \qquad (A\text{は定数})$$

でほぼ表わせると言う。

今K.B.廃液中の膠分の濃度 c は、水分 w に反比例し、又含油量 x が膠液の粘度 η に比例すると仮定すれば（一定量の採油原料からは一定量の膠分が溶出すると言うことが前提になる。従つて此の点からも投入原料の特に少い時は例外とすべきである。）、

$$\eta = A^{C}$$

$$x = K_1 \eta$$

$$c = K_2 \frac{1}{w}$$ と言う関係が成立つ。

したがつて、水分と含油量との関係は、

$$\log x = k_1 \frac{1}{w} + k_2$$

として現わすことができるであろう。

そこでこの両者の関係をこの実験結果について調べてみると、相関係数 r=0.926で,又 $\frac{1}{w}$ の logx に対する標本回帰は下の表の様になる。

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square
Regression	0.1498	1	0.1498 ××
Deviations	0.0121	7	0.0017
Total	0.1619	8	

(F_0=86.66)

従つて標本回帰式は次のようになる。

$$\frac{1}{w} = 0.45 \log x + 1.16 \qquad (1)$$

又之を書きなおせば

$$\log x = \frac{2.22}{w} - 2.56 \qquad (2)$$

又オ1図で見られる様に測定値は回帰線の周りに散らばつているから回帰線による推定の誤差（Ys）を計算すると、

Ys=1.01 である。

更に又落花の含油量の対数と水分との回帰関係をしらべてみると、相関係数は r=−0.961で、その標本回帰は下の表のようになる。

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square
Regression	435.275	1	435.275 ××
Deviations	35.965	7	5.138
Total	471.240	8	

F_0=84.72, 又この場合の標本回帰式は

$$w = 84.1 - 22.5 \log x \qquad (3)$$

で、之を図示したのがオ2図である。



Fig. 2

要　　約

1. Test cock からとった Kvaerner boiler 廃液の含油量の対平均の信頼限界は3.3%±1.3%であった。（信頼度＝0.90）
この値は廃液の実際の含油率を表わしていると考えて差支えないであろう。

2. 廃液の含油量（x）と廃液の水分（w）とは密接な関係があり、次の実験式で表わすことができる。

$$\frac{1}{w}=0.45\log x+1.16 \qquad (1)$$

又は　$w=84.1-22.5\log x$ 　　(3)

実際使用するには (3) 式の方が簡単で便利であろう。

3. すなわち、廃液の水分が多い時は含油量は少ない。実験例 No. 5, 6, 7, 8 の例から見て投入原料の少い時は、水分が少なくても廃液の含油量が多いと言うことは注目すべき点であり、適正な缶満量、満水量は油分の損失防止の上から見ても今後重要な管理対象とすべきである。

4. 投入原料を平均17トンとおさえて、廃液含油量を3%から2%に減少させるためには、どれだけ余計に海水を注入すればよいかを (3) の式から計算すると僅かに0.5トンである。ただし1缶満に対する廃液量を23トンとした。又同様に1%に下げるには僅かに1.8トンの海水を余計注入すればよいことになる。この場合廃液と共に失われる油分を1缶当り約0.2トンへらすことが出来る計算になる。実際海水を余計注入した場合の重油消費量は恐らく60～70kgであろう。

5. 運転時間と廃液含油量との関連性は3時から5時間の範囲内では認められないように思受けられた。

文　　献

1) 宮沢清三郎；日化，48，111　(1929)

捕鯨母船工場廃液の研究 (才6報)

——Kvaerner boiler 廃液含油量の時間的変化——

大倉俊一、田口吉彦

STUDIES ON WASTE WATER OF WHALING FACTORY SHIP (IV)

Oil content of Kvaerner boiler waste water sampled by time interval.

Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi

Kvaerner boiler waste water (sampled by time interval) was analysed as to the oil content.

As a result it was recognized that the oil content in the waste water at the beginning and the end of blow off is greater than that of at the middle of blow off.

This is considered to relate to the rate of formation of the emulsion in Kvaerner separator.

前　　書

才5報において含油量測定のため Test cock からとつた廃液試料は、廃液タンクに集めた廃液の抜取試料とみなしてさしつかえないことがわかつた。

Kvaerner boiler の舷外 Blow は才4報で報告したように送油開始後約2時間にわたつて40回位行われる。採油の工程のいろいろの操作と関連して、如何なる場合に廃液中の含油量が多くなるかを、しらべることによつて、技術改善の資に供したいと思い、先づ廃液の含油量が時間の経過によつてどの様に変化するかを知るためこの実験を行つた。

実　　験

1. 実　験 (I)

送油開始の直後に先づ最初の舷外 Blow が行われる。この廃液試料を Test cock からとり、ひきつづいて30分毎に同様にして廃液試料をとり、それらの各々について、前報に述べた方法で含油量を測定した。その結果は才1表に示す通りであつた。

Table 1. Oil content of Kvaerner boiler waste water sampled by time interval. (I)

No. of K. B.	Time of sampling	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)	Time of operation	Raw materials (ton)	
No. 3	21 : 25	79.0	1.7	19.3	19 – 40	Mantle groove	1
	21 : 55	81.7	0.1	18.2	↑	Bone	6
	22 : 25	85.0	0.5	14.5	↓	Tongue	1.5
	29 : 55	85.1	0.9	14.0	23 – 55	Internal fat	1.5
	23 : 25	84.8	0.5	14.7	4hr 5min	Others	5
	23 : 55	88.3	0.3	11.4			15
No. 1	14 : 20	63.1	6.1	30.8	13 – 10	Bone	10
	14 : 50	72.0	3.5	24.5	↑	Tongue	1.5
	15 : 20	65.1	4.8	30.1	↓	Internal fat	2
	15 : 50	66.8	3.7	29.5	16 – 25	Others	4
	16 : 20	66.0	3.1	30.9	3hr 15min		17.5

2. 実　験 (II)

上の実験に引つづいて初めの舷外 Blow 廃液、終の舷外 Blow 廃液及びそれらのほぼ中間の舷外 Blow の廃液について Test cock から試料をとり、含油量を測定した。その結果は才2表に示す通りであつた。

ただし試験番号0から10までの採油原料は抹香鯨で、以下は長須、白長須鯨を採油原料とした場合である。

Table 2. Oil content of Kvaerner boiler waste water sampled by time interval. (Ⅱ)

No. of test	No. of K. B.	Time of sampling	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)	Time of operation	Raw materials (ton)	
		00 : 15	87.1	0.1	12.8	22 - 30		
0	4	00 : 48	88.6	0.1	11.3	——	Raw material	
		01 : 25	89.4	0.1	10.5	01 - 30	of head oil	
		04 : 10	68.9	4.4	26.7	02 - 05	Blubber	7
1	7	05 : 20	74.8	2.8	22.4	——	Bone	5
		07 : 00	77.5	1.7	20.8	07 - 00	Meat	5
								(17)
		23 : 20	77.8	1.7	20.5	21 - 30	Blubber	4
2	5	23 : 50	72.2	2.0	25.8	23 - 30	Bone	4
		00 : 40	79.1	1.9	19.0	01 - 00	Meat	9
								(17)
		00 : 30	70.9	5.0	24.1	22 - 30	Blubber	9
3	1	01 : 10	81.5	1.0	17.5	23 - 30	Bone	5
		02 : 00	84.1	0.9	15.0	01 - 00	Others	3
								(17)
		00 : 45	80.2	4.3	15.5	22 - 00	Blubber	5
4	2	01 : 40	72.1	1.4	26.5	24 - 00	Bone	5
		02 : 30	58.1	1.4	40.5	02 - 30	Others	7
								(17)
		03 : 00	61.3	1.6	37.1	01 - 10	Bone	5
5	3	03 : 30	79.4	0.9	19.7	02 - 25	Others	12
		04 : 30	80.5	0.1	19.4	04 - 40		
								(17)
		02 : 00	82.8	1.6	15.6	25 - 55	Meat	17
6	5	02 : 45	81.5	1.5	17.0	01 - 25		
		03 : 30	76.4	2.9	20.0	03 - 50		
								(17)
		02 : 40	79.2	1.3	19.0	00 - 20	Bone	8
7	7	03 : 15	77.9	1.0	21.1	01 - 50	Others	8
		03 : 50	74.8	0.9	24.4	03 - 50		
								(16)
		00 : 45	91.9	0.1	8.0	22 - 35	Raw material	
8	4	02 : 00	88.8	0.3	10.8	23 - 35	of head oil	
		02 : 50	87.2	0.1	12.8	02 - 55		
								(11)
		00 : 45	80.6	1.4	18.0	22 - 50	Blubber	6.5
9	2	02 : 45	77.4	1.6	21.0	23 - 50	Bone	4.5
		03 : 55	75.8	3.1	21.1	03 - 50	Meat	2
							Others	0.5
								(13.5)
		01 : 00	68.1	4.6	27.0	22 - 45	Bone	3
10	3	02 : 00	81.7	2.5	16.3	23 - 45	Meat	13
		03 : 20	72.2	5.8	22.0	03 - 45	Others	3.5
								(19.5)
		30 : 40	79.7	2.2	18.1	09 - 00	Mantle groove	2
11	4	11 : 45	74.9	4.9	20.0	——	Bone	4
		12 : 15	74.3	3.6	22.1	12 - 00	Meat	1
							Others	10
								(17)

Table 2. Continued.

No. of test	No. of K. B.	Time of sampling	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)	Time of operation	Raw materials (ton)	
12	3	19 : 10	57.5	4.0	38.5	17 – 35	Blubber	2
							Bone	7
		19 : 50	77.4	1.4	21.2	——	Internal fat	2
		20 : 30	71.2	2.1	26.7	21 – 00	Others	6
								(17)
13	2	01 : 05	61.5	8.6	29.9	23 – 40	Mantle groove	1.5
							Bone	8
		02 : 30	74.5	5.0	20.5	00 – 40	Internal fat	1.5
		03 : 58	68.8	2.2	29.0	04 – 00	Others	7
								(18)
14	6	02 : 30	86.2	1.5	12.3	00 – 10	Blubber	2
							Bone	12
		03 : 40	72.9	4.7	22.4	01 – 20	Tongue	1.5
		05 : 10	64.4	2.9	32.7	05 – 10	Others	2
								(17.5)
15	5	02 : 30	55.6	8.1	36.3	01 – 00	Bone	15
		03 : 45	63.1	1.0	35.9	02 – 00	Tongue	1
		04 : 50	51.1	9.4	39.5	05 – 00		
								(16)
16	3	03 : 20	58.4	4.0	37.6	02 – 15	Mantle groove	2
							Bone	2
		04 : 05	85.7	0.7	13.6	03 – 20	Tongue	1
		05 : 50	79.0	1.1	19.9	06 – 50	Others	10
								(15)
17	5	03 : 45	79.2	0.5	20.3	01 – 45	Bone	12
							Tongue	2.5
		04 : 15	83.9	0.6	15.5	02 – 45	Internal fat	1.5
		04 : 45	74.8	2.3	22.9	04 – 45	Others	1
								(17)
18	6	04 : 08	61.0	2.9	36.1	01 – 10	Blubber	2
		05 : 50	65.6	2.9	31.5	02 – 30	Bone	12
		06 : 00	71.8	1.8	26.4	06 – 10		
								(14)
19	7	03 : 20	70.3	3.2	26.5	01 – 35	Blubber	0.5
		04 : 30	78.9	1.8	19.3	02 – 35	Bone	12
		05 : 30	60.3	2.8	36.9	05 – 35	Others	3
								(15.5)
20	1	03 : 45	73.3	4.5	22.2	01 – 20	Bone	8
							Tongue	0.8
		04 : 45	78.5	1.2	20.3	02 – 30	Internal fat	0.3
		05 : 50	66.8	1.1	32.1	06 – 08	Others	7
								(16)
21	5	01 : 50	79.0	1.3	19.7	00 – 15	Bone	15
		03 : 15	54.7	6.8	38.5	01 – 15	Others	2
		04 : 15	58.2	15.8	26,0	04 – 15		
								(17)
22	4	01 : 30	83.9	0.4	15.7	23 – 40	Bone	4
							Tongue	2.5
		02 : 50	86.9	0.5	12.6	00 – 40	Internal fat	2.5
		04 : 05	71.4	6.7	21.9	04 – 10	Others	8
								(17)

考　　察

1. Kvaerner boiler 廃液の含油量の時期的変化をしらべた結果、最初の以外 Blow 廃液の含油量が特に多いように見受けられた。又その後の以外 Blow 廃液の含油量は最初の廃液の含油量に比較して減少する傾向があるのではないかと思われた。（オ1表）

2. この点を更にくわしく調べるため、23号船について最初の以外 Blow 廃液、中間頃が終りの以外 Blow 廃液の含油量を測定した。この3回の測定値からそれぞれの Boiler について投入原料、運転作業が廃液の含油量に及ぼす影響を知ることができないかとも考えた。（オ2表）

3. オ2表について含油量の時期的変化をみると、抹香鯨の場合は廃液の含油量が特に少なかつた。これは別に報告する筈の Hartmann boiler の廃液の含油量に近似している。
皮や脳袋の様に含油量が多くて採油しやすいものは、煮熟中に油分の失われる量も少ないようである。

4. オ2表について原料採取の時期の初（T_1）中頃（T_2）終（T_3）を変数として含油量の分散分析表を作つて見ると次のようになる。
ただし、脂油原料の場合は除いた。更に原料が抹香鯨である場合と長須鯨、白長須鯨である場合についても比較してみた。

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square
Species of whale (W)	234.33	1	2343.33
Time of sampling (T)	1695.4	2	874.72
W×T	852.34	2	426.17
R (WT)	38319.14	57	672.27
Total	43210.27	62	

すなわちどの差も有意でない。

5. 初めの以外 Blow 廃液の含油量が終の Blow の廃液の含油量よりも多い場合は21例中11例、その反対の場合は21例中10例であつた。
終の Blow の含油量が多いことがあると言う現象は、Separator 内の乳化層が排出されるためであるとも考えられるから、採油率を上げるためには乳化層を集めて処理する必要がある。然し果してこれが真実現象であるか或は Sampling の為に起された特別の操作による現象であるかは、未だ確かめる必要がある。
しかし初の以外 Blow 廃液の含油量が多いことは、送油が Separator 内の作業において、油層と廃水層に分離する前に行われたためであると想像される。
何れにしても、送油開始時や終了時の廃液の含油量が多いと言うことについては注意すべきである。そしてこのような場合の乳化層から油分を回収すると言うことは、最も手数で不経済の多いものと考えられる。

6. 前報で、廃液の含油量と大きさとの関係をしらべたが、この実験のデータを同様に処理してみると、オ1～3図のようになる。

第1図をみると、点線で囲んだもの以外はほとんど前報で提出した実験式(2)のw＝84.1－22.5log xの周囲に分布している。念のため前報の実験式についてその信頼限界を信頼度0.90で求めてみると、

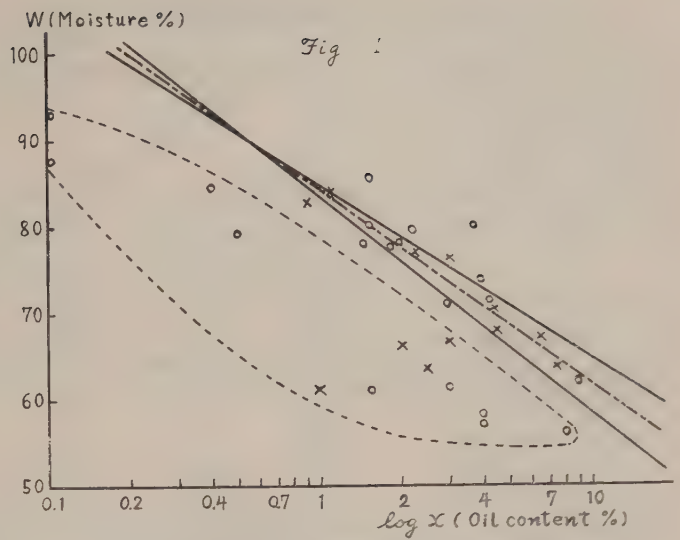
w＝84.8－19.7 log x

w＝83.4－25.3 log x

が得られる。これは図上に実線で表わした。

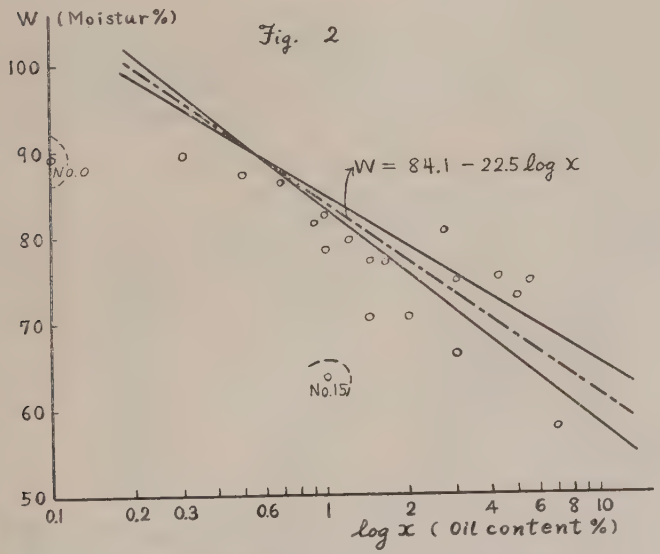
又実験式は破線で表わしてある。

そうすると点線で囲んだ以外の測定値はよくこの実験式の周囲に分布することが判る。



初めの舷外 Blow 廃液の水分と含油量との関係

Fig. 1. Correlation between moisture and oil content of waste water at tho beginning of blow off.



中間の舷外 Blow 廃液と水分の含油量との関係

Fig. 2. Correlation between moisture and oil content of waste water at the middle of blow off.

又第2図についてみると測定値は実験式の囲に分布するが、多少のバラツキが見られる。しかし点線で囲んだ2個の測定値以外は大体実験式(2)の関係が成立ちそうに見受けられる第3図においても大体同じ傾向が認められる。

第1～3図において点線に囲まれた（実験式からとび離れた）数値を別に片対数グラフにプロットしてみると第4図の様になり水分と含油量との間には一定の関係がありそうにみえる。

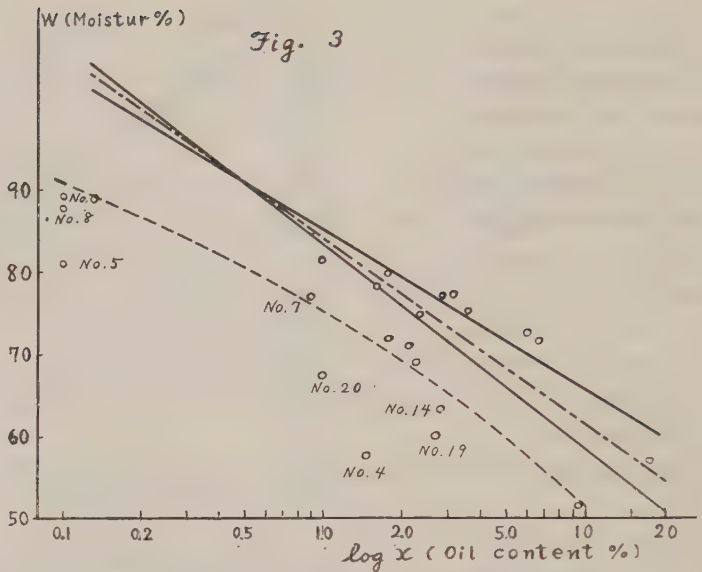
両者の相関をしらべてみると相関係数は r＝0.843 となり、標本回帰は下の表のようになる。

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square
Regression	872.186	1	872.186 ××
Deviations	355.666	12	29.639
Total	1227.852	13	

F_0＝11.91 で、この場合の標本回帰式は、w＝69.7－19.7 log x で表わすことができる。

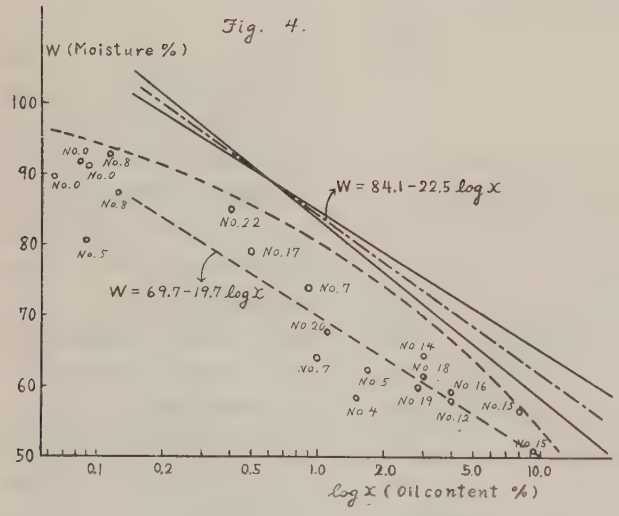
6. 上述のような現象が如何なる原因でおこるかと言うことは、きわめて興味ある問題であるが、それを確めたり、推論したりすることは更に実験を重ねてからのことにしたい。

今わかつていることは、このような現象がおこつた20回の中9回は最初のBlow 2回は中間のBlow 9回は最後のBlowであること、又運転時間の長短には関係がなさそうであること等である。



終りの舷外 Blow 廃液の水分と含油量との関係

Fig. 3. Correlation between moisture and oil content of waste water at the end of blow off.



要　　約

1. Kvaerner boiler 廃液の含油量の時間的変化をしらべた。舷外 Blow の始、中間、終と3つに別けてとつた試料の含油量の間には時間的の差は認められなかつた。又採油原料が抹香鯨であつても、長須鯨であつても廃液含油量の差は認められなかつた、又 Kvaerner boiler の個々の間の差も別に検定したが有意差は認められなかつた。

2. 才2表について計算した廃液含油量は平均2.70%、最高15.8%、最低0.1%で、この平均値は才6報で報告した母平均の信頼限界（3.3%±1.3%）内にある。この場合の母平均の信頼限界を信頼度0.90で推定すると2.7%±0.6% であつた。

3. 水分（w）と含油量の対数（log x）の間には才6報の実験式 w=84.1−22.5 log x の関係が成立つようである。（69例中49例）しかしこれから外れた数値も得られた（69例中20例）。之等のものの間には次の標本回帰式が得られた。w=69.7−19.7 log x。

5. 廃液の含油量が、同一 Boiler であつてもかなり変動があると言うことは、投入原料の量や種類及び舷外 Blow の操作等に影響されるものではないかと考えられる。

捕鯨母船工場廃液の研究 (才7報)

——Kvaerner boiler 廃液の舷外 Blow の始と終の含油量について——

大倉俊一、田口吉彦

STUDIES ON WASTE WATER OF WHALING FACTORY SHIP (Ⅶ)

Oil content of Kvaerner boiler waste water at the beginning and the end of blow off.

Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi

To avoid the accidental loss of whale oil in Kvaerner boiler waste water, the relation between oil content and operation method of Kvaerner separator was examined.

The waste water at the beginning of blow off contains more oil than that at the end.

Therefore, it is desirable to operate the Kvaerner separator carefully at the beginning of blow off.

前　　書

Kvaerner boiler の廃液の含油量をいろいろ調べて見た結果、始と終りの舷外 Blow 廃液の含油量が時々多い場合があるように見受けられた。そこでこの点を追試する為、又取扱者の注意を促す為、次の実験を行つた。

実　　験

試料は Test cock からとつた。したがつて廃液の量を測定することはできなかつたが、同一 Boiler の舷外 Blow の始と終の試料をなるべく多数回とつて、両者の含油量の平均の差を検定することにした。分析の方法は従前と同様である。但し同一試料から2回づつ分析用試料をとり Sampling による変動も調べた。勿論 Soxhlet 脂肪抽出器による粗脂肪の定量は各 Sample について2回づつ行い平均を求めたものであることは従来と同じである。実験の結果は次の表に示す通りであつた。

Table 1. Oil content of Kvaerner boiler waste water sampled at the beginning and the end of blow off.

No. of K. B.	Beginning of blow off			End of blow off		
	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)
1	72.0	3.9	24.1	70.0	1.3	28.7
	72.6	3.7	23.7	70.2	1.4	28.4
1	75.7	3.6	20.7	70.0	3.5	26.5
	76.5	3.6	19.9	70.0	3.5	26.5
1	60.4	3.9	35.7	60.4	2.4	37.2
	60.7	3.7	35.6	60.0	2.1	37.9
1	56.6	2.8	40.6	73.2	2.8	24.0
	56.4	2.8	40.8	73.7	2.8	23.5
1	62.7	4.4	32.9	62.0	3.2	28.8
	62.7	4.3	33.0	67.8	3.2	29.0
1	67.3	3.6	29.1	70.0	2.8	27.2
	67.6	3.4	29.0	69.3	2.9	27.8
1	53.4	2.8	43.8	64.7	2.0	33.3
	52.9	2.9	44.2	65.1	2.0	32.9
1	68.0	5.6	26.4	75.5	1.9	22.6
	67.9	5.7	26.4	75.9	1.9	22.2
1	60.1	5.1	34.8	65.0	3.9	31.1
	64.9	4.9	30.2	65.4	3.4	31.2
1	78.6	1.3	20.1	82.9	0.8	16.3
	78.5	1.5	20.0	84.8	0.8	14.4
1	70.2	1.6	28.2	38.4	5.8	55.8
	70.3	1.8	27.9	33.4	6.3	60.3
1	70.5	2.3	27.2	77.0	1.3	21.7
	70.6	2.0	27.4	77.1	1.3	21.6
1	67.6	4.5	27.9	68.6	3.5	27.9
	67.8	4.2	28.0	72.5	3.4	24.1

Table 1. Contiuned.

No. of K.B.	Beginning of blow off			End of blow off		
	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)
Max.	78.6	5.7	40.8	84.8	6.3	60.3
Min.	52.9	1.3	19.9	33.4	0.8	14.4
Mean	66.62	4.48	——	69.52	2.72	——
U^2	53.395	1.590	——	50.080	1.870	——
5	58.6 58.4	3.7 3.7	37.7 37.9	60.5 60.9	2.1 2.0	37.4 37.1
5	70.0 69.7	1.7 1.7	28.3 28.6	83.0 82.3	0.9 1.1	16.1 16.6
Mean	64.2	2.7	——	71.7	1.55	——
Grand mean	66.30	3.37	——	69.81	2.57	——
U^2	47.710	1.58	——	60.798	1.83	——

考　　察

1. 才1表から含油量測定値及びその差を夫々求めて表にしてみると才2表のようになる。

Table 2.

No.	X	Y	X−Y	No. of K. B.
1	3.8	1.4	2.4	1
2	3.6	3.5	0.1	1
3	3.8	2.3	1.5	1
4	2.8	2.8	0	1
5	4.4	3.2	1.2	1
6	3.5	2.9	0.6	1
7	2.9	2.0	0.9	1
8	5.7	1.9	3.8	1
9	5.0	3.7	1.3	1
10	1.4	0.8	0.6	1
(11)	1.7	6.1	−4.4	1
12	2.2	1.3	0.9	1
13	4.4	3.5	0.9	1
14	3.7	2.1	1.6	5
15	1.7	1.0	0.7	5

No.：試料番号
X：放外 Blow の開始時の廃液の含油量 (%)
Y：放外 Blow の終末時の廃液の含油量 (%)

15回の試験の中14回まではBlow開始時にとつた廃液の方が、終末時にとつた廃液より含油量が多かつた。この対応する平均値の差を比較してみると（$F_0=0.24$, $n_1=1$, $n_2=14$）差があるとは言えない。しかし、才2表において11番目に得られたデータは、終末時に油分をかなり含んだ乳化廃液をBlow offしている為と考えるべきで、これは例外と見なして差支えなさそうである。11番目の測定値を除いて放外Blowの開始期と終末期において、含油量の平均の差があると言えるかどうかをしらべてみると、$F_0=20.48 > F_1^{13}$（危険率 $\alpha=0.01$で9.07）となり、きわめて有意な差が認められた。これは前回の試験では確認できなかつた現象である。このことは初期は乳化層の分離が充分に行われにくいこと、及び前試験の結果から見て終末時Blowを注意して行うようになつた事を示すもので Kvaerner separator の操作は注意深く行われなければならない。

2. 才1表中の水分について夫々の平均値を求めてみると才3表のようになる。

Table 3.

No.	X	Y	X−Y	No. of K.B.
1	72.3	70.1	2.2	1
2	75.6	70.0	5.6	1
3	60.6	60.2	0.4	1
4	56.5	73.5	-17.0	1
5	62.7	64.9	- 2.2	1
6	67.5	69.7	- 2.2	1
7	53.2	64.9	-11.7	1
8	68.0	75.7	- 7.7	1
9	62.5	65.2	- 2.7	1
10	78.6	83.9	- 5.3	1
(11)	70.3	58.0	12.3	1
12	70.6	77.1	- 6.5	1
13	67.7	70.6	- 2.9	1
14	58.5	60.7	- 2.2	5
15	69.9	82.7	-12.8	5

No.：試料番号（オ2表に対応）
X：舷外 Blow の開始時にとつた廃液の水分（%）
Y：舷外 Blow の終末時にとつた廃液の水分（%）

15回の試験の結果をみると、概して Blow の終末時の方が水分が多いようであるが、XとYを対応させて平均の差を検定してみると、$F_0=3.44<F_1^{14}$ となり、差があるとは言えないことが判る。

3. オ2表から、水分と含油量との関係を図で表わしてみるとオ1図のようになる。
図で明らかな様に Blow 開始時の水分と含油量との間には、従来見られたような回帰関係はないが、終末時の廃液水分と含油量との間には $w=a+b\log x$ の関係が成立ちそうである。
しかし、従前求めた実験式及びその信頼限界からかなり外れている。
このことから Blow 開始時及び終末時と言つたような特定の条件下の廃液の含油量は、従来の平均試料と組成を異にしているのではないかと考えられると言うことは既に前報で述べた通りである。

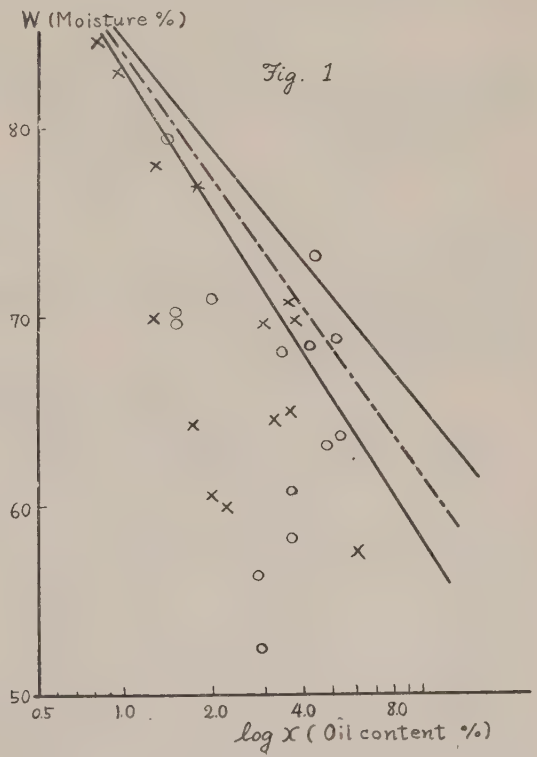


Fig. 1. Relation between moisture and oil content of Kvaerner boiler waste wster.
○ ··· Samples at the beginning of blow off
× ··· Samples at the end of blow off

捕鯨母船工場廃液の研究 (才8報)

—— Hartmann boiler 廃液の含油量 ——

大倉俊一、田口吉彦

STUDIES ON WASTE WATER OF WHALING FACTORY SHIP (Ⅷ)

Oil content of Hartmann boiler waste water.

Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi

The oil content of Hartmann boiler waste water was analysed.
The results obtained were as follows;

1. Oil content of waste water differs by time interval of filling.

Time interval of filling	35 min	25 min
Rejection limit (α=0.05)	0.4%±0.8%	0.8%±1.6%
Confidence limit ($1-2\alpha$=0.90)	0.4%±0.3%	0.8%±0.6%

2. Oil content of Hartmann boiler seems to be less than that Kvaerner waste water boiler.

3. Correlation between moisture and oil content of waste water of Hartmann boiler was not so remarkable compared with that of Kvaerner boiler waste water. But the tendency that less the moisture larger the oil content, was also recognized.

前　　書

前報までは主として Kvaerner boiler 廃液の含油量を測定した結果を報告した。ひきつづいて Hartmann boiler 廃液の含油量を測定した結果をここに報告する。

実　　験

Hartmann boiler は連続運転であるから、試料は Test cock からとることにした。分析の方法は従前と同様である。

この実験は原料投入時間の間隔を35分にした場合と25分にした場合とについて、2時間毎に試料をとつて含油量を比較してみたのである。

Table 1. Oil content of Hartmann boiler waste water. (I)
(Time interval of filling, 35min.)

No. of sample	Time of sampling	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)
1	00 : 30	80.9	0.1	19.0
2	02 : 30	75.4	0.6	24.0
3	04 : 30	79.6	0.2	20.2
4	06 : 35	81.3	0.1	18.6
5	08 : 30	83.9	0.2	15.9
6	10 : 30	79.9	0.3	19.8
7	12 : 30	80.6	0.2	19.2
8	14 : 30	81.4	0.1	18.5
9	16 : 30	78.8	1.0	20.2
10	18 : 30	79.9	0.8	21.3
Mean		79.97	0.36	19.67
Unbiased esimate		5.245	0.105	——

Table 2. Oil content of Hartmann boiler waste water. (Ⅱ)
(Time interval of filling, 25min.)

No. of sample	Time of sampling	Moisture (%)	Crude fat (%)	Dry matter (%)
1	18 : 00	76.0	2.3	21.7
2	20 : 00	80.2	0.6	19.2
3	22 : 00	80.1	0.5	19.4
4	24 : 00	80.8	0.3	18.9
5	02 : 00	81.5	0.4	18.1
6	04 : 00	85.7	0.4	13.9
7	06 : 00	83.6	0.4	16.0
8	08 : 00	77.4	0.4	22.2
9	10 : 00	81.8	0.3	17.9
10	12 : 00	75.8	2.3	21.9
Mean		80.29	0.79	18.92
Unbiased estimate		10.132	0.641	——

考　　察

1. 投入時間の間隔が長い方が平均含油量が少なかつた。原料投入の時間々隔は長い方がよいようである。然も両者の分散比は0.641/0.1049で母分散が同一であるとは言えない。両者別々に棄却限界（棄却限界法、危険率 $\alpha=0.05$）母平均の信頼限界（信頼度 $1-2\alpha=0.90$）を計算してみると、次の通りであつた。

Time interval of filling	35 min	25 min
Rejection limit	0.4%±0.8%	0.8%±1.9%
Confidence limit of population mean	0.4%±0.3%	08.%±0.6%

2. 廃液の水分と含油量との関係を図示してみると第1図の様になる。
水分が少い場合は、含油量の多いような傾向が見られる。Kvaerner boiler 廃液におけるような目立つた回帰関係は見受けられないが、水分80%以下の場合と80%以上の場合とについて含油量を比較してみると極めて有意な差が認められる。

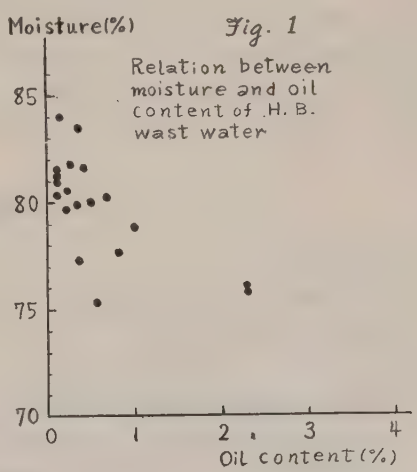


Fig. 1
Relation between moisture and oil content of H. B. wast water

3. 両者の場合において時々（10回に1回か2回）は含油量の多い廃液が紘外に排出される。之は操作や運転状態と関係がありそうである。
4. Hartmann boiler 廃液の含油量は Kvaerner boiler 廃液の含油量に比べると著しく少ないようである。これは抹香鯨脳油を採油する場合と良く似ている。
5. Hartmann boiler 廃液の水分について母平均の信頼限界（信頼度 $1-2\alpha=0.90$）を求めてみると、下表の通りで、

Time interval of filling	35 min	25 min
Confidence limit of population mean	80.0%±1.6%	80.3%±2.3%

母分散に差がないから、平均値の差を検定してみたが有意差は認られなかつた。

鯨油の品質の研究（オ18報）

1952/53年度南氷洋鯨油の酸価と赤色度ならびに将来の品質管理方式について

大倉俊一、坂本行雄

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XVIII)

On the quality of Antarctic whale oil in season 1952/53 and analysis of the data by control chart method.

Shunichi Okura and Yukio Sakamoto

Complete inspection on acid value and red no. of Antarctic whale oil in season 1952/53 was performd (1 lot 10 tons).

The results obtained are as follows;

1. Correlations between average freshness of whale and acid value and red no. were not found.
2. Means and standard deviations of complete data were calculated, differenciated as to Kvaerner machine and Hartmann machine oil.
3. Thereafter provisional control charts were prepared, and the state of control of the each machine were examined.
4. A peculiar phenomena was recognized in the chart (Fig. 7, Kvaerner boiler oil), that when the average of red no. exceeds its upper control line, the average of acid value also exceeds its lower control line.

前　　書

1952/53年度漁期においても、Settlling tank 毎に酸価と赤色度について全数検査を行いその結果を集計、整理してみた。

同時に得られたデータを用いて酸価と赤色度のX，R管理図における上限、下限をそれぞれ Kvaerner boiler (K.B.) 油及び Hartmann boiler (H.B.) 油について設定した。

この管理図に実際得られたデータを記点してみると、酸価や赤色度は採油原料の供給状態（漁況）や、いわゆる総ブローに強く支配されることが判つた。

従つて、漁況に順応した製油方法を採用することが必要であるとし、この点についても二三の考察を行つた。

実験と結果の整理

1. **試料のとり方**：

本研究オ15報[1]に記した通りである。

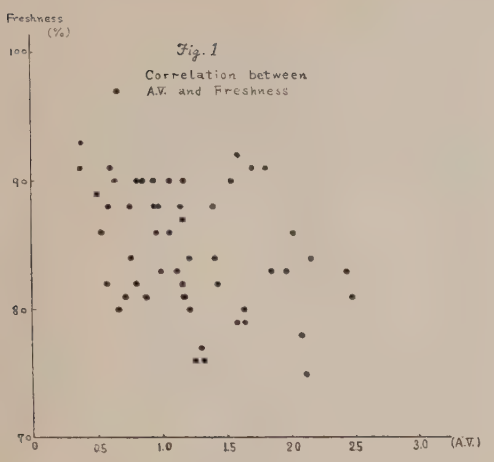
2. **酸価及び赤色度の測定方法**：

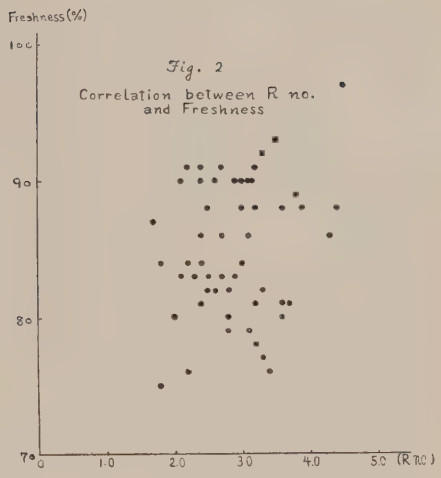
本研究オ12報[2]に記した通りである。

3. **1日の平均酸価及び赤色度と平均鮮度との関係**：

測定はK.B.製鯨油659試料、H.B.製鯨油466試料について行つた。

従来鯨油の酸価や赤色度と原料の鮮度の関係について、経験的に色々論議されているが、この点を検討する為、毎日の平均の酸価及び赤色度と当日処理された鯨体の平均鮮度との関係を図示したのが、オ1，2図である。





4. **全測定値の度数分布図と平均及び標準偏差**：

酸価の全測定値は製油機械別の度数分布として才3，4図に示した。

赤色度の全測定値も同様に第5，6図に示した。

又、各測定値について月別及び全漁期の平均と標準偏差とを製油機械別に求めたのが才1表（酸価）及び第2表（赤色度）である。

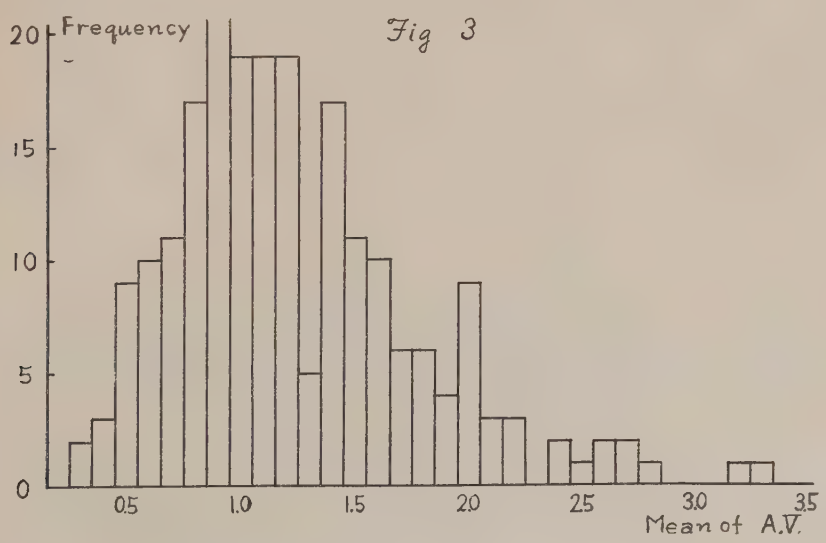


Fig 3. Frequency distribution of mean of A. V. (n−3) of the Kvaerner boiler oil.

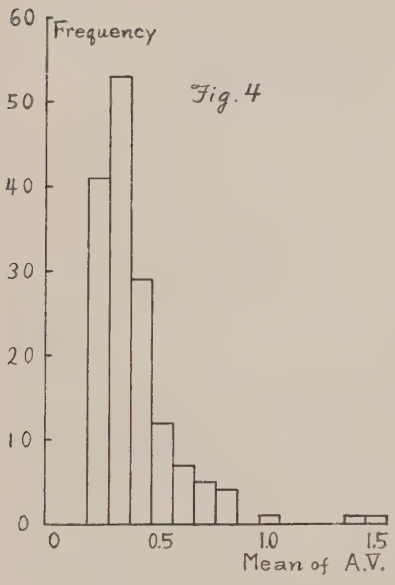


Fig. 4. Frequency distribution of mean of A. V. (n=3) of the Hartmann boiler oil.

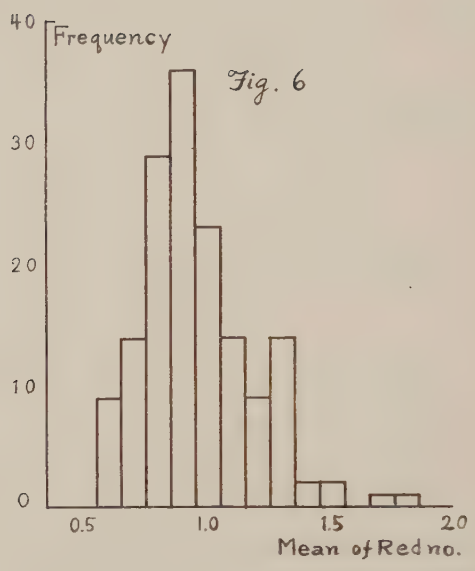


Fig 6. Frequency distribution of mean of red no. (n=3) of the Hartmann boiler oil.

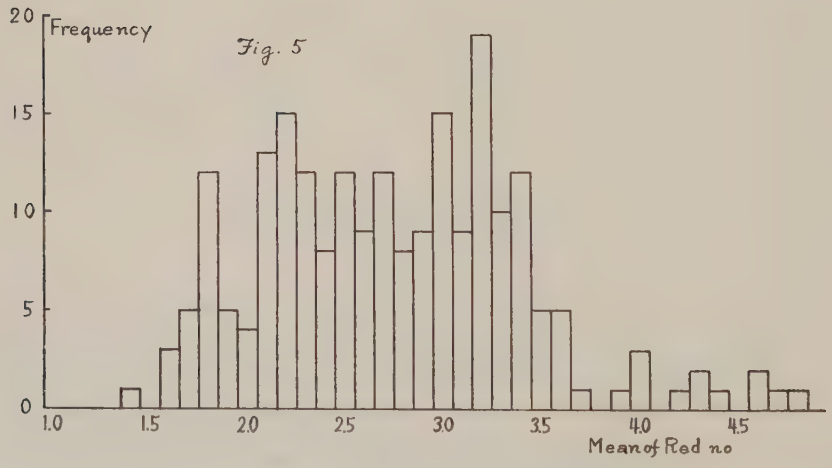


Fig. 5. Frequency distribution of mean of red no. (n=3) of the Kvaerner boiler oil.

Table 1. Means and standard deviations of acid value in 1952/53 season.

	Kvaerner boiler oil			Hartmann boiler oil		
	Size of sample N	Mean $\bar{x}$	Standard deviation σ	Size of sample N	Mean $\bar{x}$	Standard deviation σ
Jan.	202	1.465	0.762	156	0.449	0.301
Feb.	297	1.201	0.697	206	0.395	0.203
Mar.	160	1.488	0.795	104	0.408	0.146
Total or mean	659	1.336	0.754	466	0.416	0.232

Table 2. Means and standard deviations of red no. in 1952/53 season.

	Kvaerner boiler oil			Hartmann boiler		
	Size of sample N	Mean $\bar{x}$	Standard deviation σ	Size of sample N	Mean $\bar{x}$	Standard deviation σ
Jan.	183	2.63	0.719	147	0.86	0.316
Feb.	297	2.69	0.735	206	0.97	0.265
Mar.	160	3.01	0.594	104	1.05	0.201
Total or mean	645	2.76	0.718	457	0.95	0.279

5. 試料測定値3個を1組とした場合の平均と範囲：

酸価及び赤色度に関する全測定値を逐次漁期の初めから3個1組として、組毎に平均と範囲を求めて記載したのが才3表（K.B. 製鯨油）及び才4表（H.B. 製鯨油）である。

Tale 3. Data for the $\bar{x}$, R control chart of whale oil produced by Kvaernar boiler in season 1952/53 (n =3) .

A. V. Range	A. V. $\bar{x}$	Red no. Range	Red no. $\bar{x}$	Data
0.23	0.85	0.2	×4.6	Jan. 11
0.24	1.24	0.4	×3.3	
0.66	1.00	0.8	2.8	
0.28	1.22	0.5	3.0	
0.36	1.63	0.4	2.9	
0.45	1.51	0	2.8	
0.29	1.51	0.6	×3.2	
0.05	1.44	0.6	2.9	12
0	1.46	0	×3.2	
0.53	1.51	0.2	2.6	
0.33	1.60	0.4	2.5	
0.10	1.75	0.4	2.6	
0.25	×2.03	1.0	3.0	13
0.50	×2.59	0.1	×3.5	
0.71	×2.71	0.4	×3.6	
0.52	×2.08	0.4	×3.4	
0.13	0.70	0.7	×4.4	14
0.17	0.86	0.4	×4.6	15
0.10	0.95	0.7	×3.6	16
0.25	1.19	0.8	2.5	
0.19	1.03	0.5	2.6	
0.10	0.95	0	2.3	
0.25	0.95	0.2	2.2	17
0.14	1.06	0.2	2.3	
1.05	0.81	1.5	×3.4	18
0.35	0.48	1.6	×3.2	19
0.08	0.57	1.1	2.6	20
0.38	0.71	0.3	2.4	21
0.03	0.53	0.7	2.5	
0.14	0.73	0	2.5	22
0.09	0.81	0.2	2.3	
0.19	1.03	0.3	3.0	
0.05	0.93	0.5	2.6	23
0.65	0.75	1.7	2.8	
0.03	0.41	0.7	2.8	
0.02	0.51	×2.5	×3.4	24
0.05	0.60	0.5	×4.2	25
0.03	0.58	0.7	2.8	26
0.02	0.56	0.2	2.2	
0.09	0. 0	0.1	2.0	
0.02	0.65	0.1	1.9	
0.49	0.90	0.4	1.7	
0.62	0.98	1.7	2.3	27
0.40	1.53	0.8	1.6	28
0.88	×2.29	0.2	1.8	29
0.57	×2.04	0	1.9	
0.09	1.64	0.5	2.3	
0.13	1.28	0.2	2.2	
0.11	1.09	0.3	2.0	
0.12	0.69	1.3	1.8	30
0.39	1.15	0.2	1.7	
0.02	1.42	0.2	1.8	
0.46	×2.06	0.1	2.0	
0.57	×2.74	0.2	1.8	
×2.41	×2.82	0.4	2.1	31

A. V. Range	A. V. $\bar{x}$	Red no. Range	Red no. $\bar{x}$	Data
				Jan. 31
0.26	×2.60	0.2	1.8	
0.10	×2.68	0.3	2.1	
0.28	×2.49	0.3	2.1	
0.59	1.80	0.3	2.5	
0.40	×2.08	0.1	2.5	
0.12	×2.19	0.1	2.6	
0.30	×2.40	0.1	2.5	
0.13	×2.21	0.1	2.4	
0.66	×1.98	0.3	2.4	
0.06	×2.11	0.3	2.8	Feb. 1
0.16	×1.96	0.3	2.3	
0.21	1.80	0.2	2.2	
0.21	0.57	1.4	×3.9	2
0.16	0.79	1.1	×3.3	
0.33	0.65	1.1	2.1	
0.14	0.88	0.4	1.7	
0.05	0.90	0.1	1.9	
0	0.83	0.1	1.9	
0.09	1.27	0.1	1.8	3
0.56	1.59	0.2	1.8	
×3.08	×3.37	0.1	1.6	
×2.18	×5.88	0.2	2.3	
0.33	0.86	1.4	×4.3	4
0.18	0.81	1.0	2.7	
0.04	0.84	0.4	2.3	
0.34	0.98	0.5	2.1	
0.05	1.12	0	1.8	
0.09	1.14	0.2	1.7	
0.11	1.14	0.1	1.7	5
0.13	0.36	×1.8	×3.6	6
0.21	0.53	1.5	3.0	
0.12	0.78	0.5	2.9	7
0.14	0.85	1.2	2.4	
0.04	0.82	0.4	1.6	
0.05	0.95	0.1	1.8	
0	0.86	0.6	1.8	
0.42	1.20	0.6	2.2	8
0.29	1.20	0.3	1.8	
0.18	1.12	0.4	2.3	
0.11	1.22	0.4	2.5	
0.13	1.28	0.2	2.2	
0.05	1.53	0.1	2.2	9
0.16	1.63	0.2	2.2	
0.16	1.67	0.1	2.2	
0.09	1.62	0.3	2.0	
0.15	1.69	0.1	1.8	
0.10	×1.87	0.5	2.1	
0.11	×1.81	0	2.4	10
0.40	1.55	0.2	2.2	
0	1.34	0.1	2.1	
0.04	1.18	0.2	2.1	
0.06	1.10	0.2	2.2	
0.06	1.08	0.1	2.1	
0.26	1.15	0	2.1	
0.96	1.72	0.1	2.1	

×: Data which exceeds upper control line.

Table 3. Continued

A. Range	V. x̄	Red no. Range	Red no. x̄	Data
				Feb.
1.33	1.49	0.5	1.4	
0.31	0.75	× 2.0	3.0	12
0	0.56	0.7	×4.0	14
0.04	0.63	1.0	3.0	
0.09	0.95	0	2.5	15
0.78	0.76	0.2	2.3	
0.60	0.80	1.9	2.9	
0.17	0.61	0.2	×4.3	16
0.10	0.92	0.6	2.9	
0.02	0.75	0.9	×3.5	
0.05	0.88	0.5	3.0	17
0.06	0.83	1.0	3.0	
0.17	0.99	0.5	2.3	
0.11	1.16	0	2.2	
0.02	0.85	0	2.2	
1.12	0.93	1.1	3.0	18
0.01	0.39	0.4	×3.3	
0.07	0.58	0.3	×3.2	19
0.06	1.26	0.3	×3.1	
0	1.45	0	×3.2	
0.54	1.42	0.7	×3.1	20
0.16	0.46	0.6	×4.0	21
0.33	0.67	0.6	×3.4	
0.05	0.92	0.2	×3.2	22
0.51	1.19	0.1	2.7	
0.13	1.19	0	2.7	
0.06	1.07	0.5	×3.4	23
0.02	0.91	0.3	×3.7	
0.02	0.91	0.5	×3.3	
0.06	0.86	0.8	2.7	
0.10	1.45	0.5	×3.1	
0.38	1.43	0.1	1.9	
0.23	1.57	0.2	×3.2	24
0.20	1.20	0.1	×3.5	
0.15	1.04	0.1	×3.3	
2.09	0.90	0.3	×3.2	
0.05	0.92	0.1	×3.4	
0.33	1.08	0.5	×3.2	
0.02	1.29	0.1	2.7	
0.11	1.15	0.5	×3.1	25
0.12	1.06	0.1	×3.3	
0.39	1.61	0.9	2.7	
0.14	×2.09	0.1	2.1	
0.20	1.57	0.2	2.3	
0.62	1.61	0.4	2.1	
0.62	×1.87	0.8	3.0	26
0.13	0.69	0.4	×4.9	27
0.33	0.69	0.5	×4.0	
0.42	1.16	1.2	×3.3	
0.77	1.09	0.6	2.9	
0.89	1.23	0.7	3.0	
0.42	1.55	0.2	×3.3	
1.34	1.40	1.3	×3.5	1
0.06	0.77	0.1	2.6	Mar. 2
0.04	0.78	0.2	2.6	

A. Range	V x̄	Red no. Range	Red no. x̄	Data
				Mar.
0.28	1.00	0.1	2.8	3
0.68	1.42	0.8	×3.2	
0.49	1.42	0.6	2.9	4
0.14	1.08	0.8	×3.6	
0.04	1.01	0.8	×3.4	
0.04	0.98	0.3	3.0	
0.67	1.14	0.4	×3.1	
0.66	1.48	1.0	3.0	
0.45	1.78	0	×3.2	5
0.38	1.32	0.1	2.7	
0.40	1.04	×2.2	×4.8	9
0.19	×3.24	1.6	2.9	10
×7.80	×4.77	1.5	×4.7	
0.50	1.07	0.7	×3.1	11
0.18	1.21	0.5	×3.6	
0.40	×1.90	0.3	2.4	12
0.30	×2.21	1.3	2.9	
0.18	×1.86	0.5	2.7	
0.34	1.78	0.6	2.7	13
0.12	×2.03	1.1	2.7	
0.19	×1.99	0.2	×3.2	
0.05	1.68	0.3	×3.1	
0.40	1.52	0.2	×3.2	
0.15	1.35	0.3	2.3	
0.20	1.32	0.3	3.1	
0.02	1.22	0.1	×3.2	14
0.15	1.42	0.1	×3.4	
0.23	1.43	0.1	×3.4	
0.32	1.45	0.1	×3.4	
0.15	1.18	0	×3.4	
0.12	1.18	0.2	×3.2	
0.10	1.22	0.4	2.8	
0.04	1.25	0.4	2.5	15
0.10	1.34	0.5	3.0	
0.07	1.27	0.6	3.0	
0.04	1.25	0	2.7	
0.13	1.15	0.1	2.5	
0.04	1.06	0.5	2.5	
0.16	1.09	0.1	2.2	
0.08	0.97	0	×3.2	
0.12	1.08	0.5	2.1	
0.75	1.40	0.3	2.4	16
0.40	1.73	0.2	2.2	
0.05	1.76	0.6	2.6	
0.50	1.12	0.6	×4.0	
0.17	0.98	0.5	×3.2	17
0.12	1.26	0.3	×3.2	
0.52	1.42	0.1	×3.3	
0.27	×2.09	0.3	×3.4	
0.33	×2.07	0.2	×3.3	
0.14	×2.15	0.6	2.2	

Table 4. Data for $\bar{x}$, R control chart of whale oil produced by Hartmann boiler in season 1952 53 ($n=8$).

A. Range	V. $\bar{x}$	Red no. Range	Red no. $\bar{x}$	Data	A. Range	V. $\bar{x}$	Red no. Range	Red no. $\bar{x}$	Data
				Jan.					Feb.
0.20	0.78	0.7	×2.2	11	0.20	0.58	0	0.9	2
0.10	0.36	0.3	1.2		0.22	0.26	0	0.9	
0.07	0.21	0.1	0.8		0.38	0.50	0.3	1.3	
0	0.28	0	0.6		0.25	0.46	0.1	0.9	
0.27	0.83	0.3	1.0		0.17	0.38	0.1	0.9	
0.42	0.70	0.1	0.9						
0.39	0.45	0	0.8						
0.04	0.40	0.1	0.8						
0.30	0.41	0.2	0.7		0.28	0.50	0.1	0.8	3
0.27	0.46	0.1	0.8	12	0.09	0.55	0.3	0.9	
					0.84	1.07	0.3	1.0	
					0.11	0.26	0.2	0.9	4
					0	0.30	0.2	0.6	
0.10	0.43	0.1	0.8		0.15	0.28	0.3	0.7	
0.20	0.39	0	0.9		0.19	0.34	0.1	0.7	
0.22	0.51	0.2	0.9		0.26	0.36	0.7	1.1	6
0.28	0.61	0.1	0.9	13	0.38	0.51	0.5	1.6	7
0.66	0.52	0	0.8		0.05	0.37	0.1	0.8	
×1.87	×1.52	×1.5	×1.8						
×1.70	0.30	0.2	1.0	14					
0.04	0.26	0.1	0.9	15					
0.35	0.28	0	0.8	16	0.26	0.50	0.1	0.9	
0.37	0.56	0.1	0.7		0.05	0.20	0.1	0.8	
					0.04	0.34	0.1	0.9	8
					0.06	×2.24	0	0.8	
					0.07	0.32	0.2	1.0	
0.30	0.25	0.4	0.8		0.10	0.47	0.1	1.0	
0	0.24	0.1	0.8		0.13	0.40	0.3	0.9	
0.11	0.32	0.1	0.7	17	0.02	0.48	0.2	0.9	9
0.63	0.57	0.6	1.4	22	0.02	0.36	0.1	1.0	
0.06	0.35	0.4	1.1	23	0.15	0.43	0.1	0.8	
0.07	0.29	0	0.8	25					
0.12	0.30	0.3	0.9						
0.07	0.26	0.3	0.9	26	0.67	0.58	0.2	1.0	
0.14	0.32	0.1	0.8		0.39	0.35	0	1.0	
0.06	0.20	0.3	0.7		0.05	0.43	0.1	0.9	10
					0.07	0.33	0	0.8	
					0.05	0.38	0.1	0.7	
0.04	0.20	0.1	0.9		0	0.30	0	0.8	
0.06	0.23	0	0.7		0.12	0.57	0	0.9	12
0.72	0.59	0.6	1.1	27	0.23	0.31	0.5	1.4	14
0.18	0.35	0	0.8	28	0.06	0.25	0.1	1.1	
0.12	0.34	0.3	0.6	29	0.19	0.39	0.2	1.5	
0.02	0.29	0.1	0.7						
0.02	0.29	0.1	0.8						
0.18	0.26	0.2	0.6						15
0.06	0.23	0.2	0.6		0.06	0.30	0.4	1.1	16
0.37	0.40	0.3	0.9		0.45	0.43	0.3	1.3	
					0	0.28	0.1	1.1	
					0.15	0.31	0.2	0.9	
					0.11	0.34	0.3	0.8	
0.04	0.38	0.1	0.9	30	0.20	0.36	0.1	0.9	17
0.03	0.38	0.2	0.6		0.22	0.35	0.3	0.9	
0.05	0.45	0.2	0.6		0.19	0.68	0.6	1.3	18
0.03	0.43	—			0.16	0.33	0.2	1.3	
0.39	0.39	—	—		0.04	0.40	0.2	1.2	19
0.05	0.35	—	—						
0.04	0.43	0.3	0.8	31					
0.14	0.51	0	0.6						
0.29	0.45	0.2	0.8		0.17	0.57	0.9	1.3	
0.52	0.62	0.1	×6.9		0.14	0.33	0.3	1.3	21
					0.06	0.31	0.1	0.9	22
					0.33	0.26	0.2	0.7	
					0.05	0.22	0.1	0.7	23
0.61	×1.46	0.1	1.0	Feb.	0	0.30	0.1	0.7	
0.11	0.75	0.2	0.8		0.09	0.28	0.3	0.9	
0.10	0.53	0	0.7	1	0.35	0.33	0.3	0.9	
1.32	1.21	0.5	0.9		0	0.31	0.3	0.9	
0.21	0.48	0	0.9		0.19	0.07	0.4	1.1	24

Table 4. Continued.

A. V. Range	A. V. $\bar{x}$	Red no. Range	Red no. $\bar{x}$	Data	
				Feb.	
0	0.30	0.2	1.2		24
0.11	0.32	0.4	1.3		
0.19	0.39	0.2	1.0		
0.05	0.28	0	0.8		25
0.17	0.40	1.0	1.2		26
0.04	0.26	1.1	1.7		27
0	0.21	0.1	0.9		
0.07	0.26	0.2	1.0		
0.07	0.25	0.2	1.0		
0.03	0.27	0.2	1.0		28
				Mar.	
0.04	0.33	0.9	1.8		2
0	0.31	0.5	1.2		3
0.06	0.29	0.2	0.9		
0.06	0.28	0.1	0.8		4
0.07	0.29	0.1	0.8		
0.03	0.22	0	0.8		
0.09	0.40	0.3	1.0		
0.09	0.44	0.3	1.0		5
0.10	0.43	0.2	0.9		
0.01	0.26	0.6	1.3		9
					11
0.03	0.21	0.3	1.0		
0.17	0.39	0.4	0.9		12
0.05	0.28	0.3	0.9		
0.04	0.49	0.1	1.1		13
0.13	0.42	0.3	1.0		

A. V. Range	A. V. $\bar{x}$	Red no. Range	Red no. $\bar{x}$	Data	
				Mar.	
0.10	0.40	0.1	1.0		
0.02	0.34	0.1	1.0		
0.14	0.32	0.2	1.0		
0.06	0.36	0.2	1.0		14
0.22	0.42	0.1	1.1		
0.01	0.40	0.3	1.3		
0.04	0.32	0.1	1.2		
0.07	0.42	0.2	1.1		15
0.12	0.30	0.3	0.8		
0.14	0.31	0.1	0.9		
0.43	0.50	0.2	1.0		
0.18	0.31	0.1	1.1		
0.06	0.28	0	1.1		
0.02	0.28	0.1	1.0		
0.41	0.69	0.3	1.1		
					16
0.10	0.81	0.4	×1.5		
0.15	0.51	0.2	1.1		
0.14	0.75	0.1	1.1		17
0.16	0.60	0.1	1.3		
0.05	0.46	0.1	1.2		18

6. 酸価と赤色度の$\bar{x}$, R管理図

才3表のデータを用いて先づK. B. 油の酸価及び赤色度に対する管理限界と中心線を求めてみた。

Table 5. Central line and control limit of Kvaerner boiler oil. (n=3)

Object of control	Central line	Lower control limit	Upper control limit
$\bar{x}$ (A. V.)	1.32	0.99	1.65
Range (A. V.)	0.32	0	0.82
$\bar{x}$ (Red no.)	2.76	2.29	3.23
Range (Red no.)	0.46	0	1.18

実際の測定値でこの管理限界から外れた組数は才6表に示す通りであつた。

Table 6. Actual no. of subgroup (n=3) exceeding the calculated control limit of Kvaerner boiler oil.

Object of control	No. of subgroup exceeding upper control limit	No. of subgroup exceeding lower control limit	Total	No. of inspected subgroup
$\bar{x}$ (A. V.)	42	71	113	216
Range (A. V.)	11	0	11	216
$\bar{x}$ (R no.)	44	57	101	216
Range (R no.)	14	0	14	216

才4表のデータを用いて、H.B.油の酸価及び赤色度の管理限界と中心線を計算すると、才7表に示す通りである。

Table 7. Central line and control limit of Hartmann boiler oil. (n=3)

Object of control	Central line	Lower control limit	Upper control limit
$\bar{x}$ (A. V.)	0.43	0.05	0.81
Range (A. V.)	0.37	0	0.96
$\bar{x}$ (Red no.)	0.93	0.50	1.36
Range (Red no.)	0.25	0	1.09

実際の測定値でこの管理限界から外れた組の数は才8表に示す通りであつた。

Table 8. Actual no. of subgroup (n=3) exceeding the calculated control limit of Hartmann boiler oil.

Object of control	No. of subgroup exceeding upper control limit	No. of subgroup exceeding lower control limit	Total	No. of inspected subgroup
$\bar{x}$ (A. V.)	6	0	6	150
Range (A. V.)	3	0	3	150
$\bar{x}$ (Red no.)	2	0	2	147
Range (Red no.)	1	0	1	147

K.B.油の酸価及び赤色度に対す管理限界は一応機械的に設定された。が実績を見ると両者共、限界を外れるものが50%前後に達する。然も何れも下限を外れる組数の方が多いことは、この管理限界が妥当でなく、尚又実用価値を持たないことを示している。これは $\bar{x}$ A.V, $\bar{x}$ red no. の度数分布が（才3～6図）に示した通り製造工程が不安定な為正規分布をしていないのにそれを無視したことが原因であろう。

但しH.B.油の管理限界はこのまゝでもさしつかえないものと考える。

7. K.B.油の品質標準値の決定と標準値による管理限界の設定

K.B.油でも1組中の試料の数（n）をもつと大きく、少くとも5位にすれば正規分布に一層近づくのであろうが、工程を安定状態におき得ない現段階の我々に取つてはnの数をふやすことは好ましくないし、我々の目的とも合致しない。そこで工程が安定状態にあると判定される場合のデータを用いて、xやσの標準値を求め、標準値による管理限界を求めてみた。才3,4,5,6図において酸価と赤色度の度数分布を見ると、K.B.油では酸価においては2.0以上赤色度においては3.0以上が、大体工程の不安定な場合の値であるように見受けられる。鯨油の酸価の規格値として従来から慣行されているものは2.0以下であるが、我々は将来1.0位にもつて行ける見込みがあるし、又この位の品位を目標とすることが製油技術の向上の為には望ましいと考える。そこで1952/53年度のK.B.油のデータについて見ると、酸価1.75以上のものを不良品（2号油）に落すとすれば、平均酸価1.07のものが全K.B.油の79%とれる計算となる、その場合の母集団不良率の信頼限界を信頼度98%で推定すると 17.8%～25.2%となる。

又酸価2.05以上のものを不良品とすれば平均酸価1.15のものが全K.B.油の87.6%とれる計算になる。尚この場合の母集団不良率の信頼限界を信頼度98%で推定すると、9.4～16.1%である。

従つて、K.B.油の酸価の管理上限を2.0附近にとることは種々の点からみて妥当であろう。これは又同年度2月の分布とも良く一致するから実際においても不可能なことではないと考えられる。

又輸出向鯨油の赤色度の規格は現在2吋槽で5.0, 従つて1吋槽で2.5と決められている。しかも母船タンク貯蔵中や、油槽船に積移しする際や、其の後の輸送中の変化も考慮して、それ以下にしたいのが目下の要望である。又工程が安定している時は実際にも赤色度2.2±0.8位のK.B.油が生産されていることも既に知つている通りである。

従つてK.B.油の赤色度の試験的管理上限は3.0位にして、先づ品質の改善、製油技術の向上を図るべきであろう。上限を3.0とした場合の母集団不良率の推定値は信頼度0.98とした時 21.9～42.7%と計算される。即ち、

およそ3回に1回は不良品が出る勘定になるが、実際に不良品の出現するのは如何なる場合か見当がついているし、連や傾向（後に述べる通り）も顕著であるから管理にさほど困難はないと予想される。
又以上は才15報で1951/52年度の測定値に対して設定した検査基準と殆んど良く一致している。
このような観点から酸価については2.05以上の測定値（216組中27組）を捨てゝこの度数分布を描いてみると大体正規分布に近いから、平均と標準偏差を求めてみると、$\bar{x}'=1.148$, $\sigma'=0.371$と言う標準値が得られる。この標準値に対する管理限界を3σ法でn＝3の場合について求めると次のようになる。

Object of control	Central line	Upper control limit	Lower control limit
$\bar{x}$ (A.V.)	1.148	1.791	0.505
Range (A.V.)	0.628	1.617	0

同様に、赤色度についても3.1以上の測定値（216組中74組）を捨てゝ、その平均と標準偏差を求めてみると$\bar{x}'=2.38$, $\sigma'=0.409$と言う標準値が得られる。この標準値は国際的な規格値に対しても概ね妥当であろう。
得られた標準値に対する管理限界は次の通りである。

Object of control	Central line	Upper control limit	Lower control limit
$\bar{x}$ (Red no.)	2.38	3.09	1.67
Range (Red no.)	0.69	1.78	0

この管理限界から外れたK・B・油の組数は下表の通りである。

Object of control	No. of subgroup exceeding upper control limit	No. of subgroup exceeding lower control limit	Total	No. of inspected subgroup
$\bar{x}$ (A. V.)	35	5	40	216
Range (A. V.)	4	0	4	216
$\bar{x}$ (Red no.)	65	4	69	216
Range (Red no.)	4	0	4	216

これをみると酸価に対しては5～6組に対して1回のアクションが要求されるわけであるが、赤色度に対しては少くとも3組に対して1回のアクションが要求されることになり、限界が幾分苛酷のようであるが、才3表で判るように赤色度が管理限界を上廻る場合は連や傾向が顕著である事、又、赤色度の分布の山は2つあつて1つの山は工程が不安定の場合の分布であることは前に述べたし、その原因も大体見当がついているから、漁況によつて多少の変動は予想されるが、この管理図を今後用いるとしてもさほど困難はないであろう。

8. 管理図への記点と観察

1952/53年度の酸価と赤色度の実績を、こゝに定めた解析用管理図に同時に記点してみた。才7図はK. B. 油の$\bar{x}$, R管理図記録、才8図はH・B・油の$\bar{x}$, R管理図記録である。

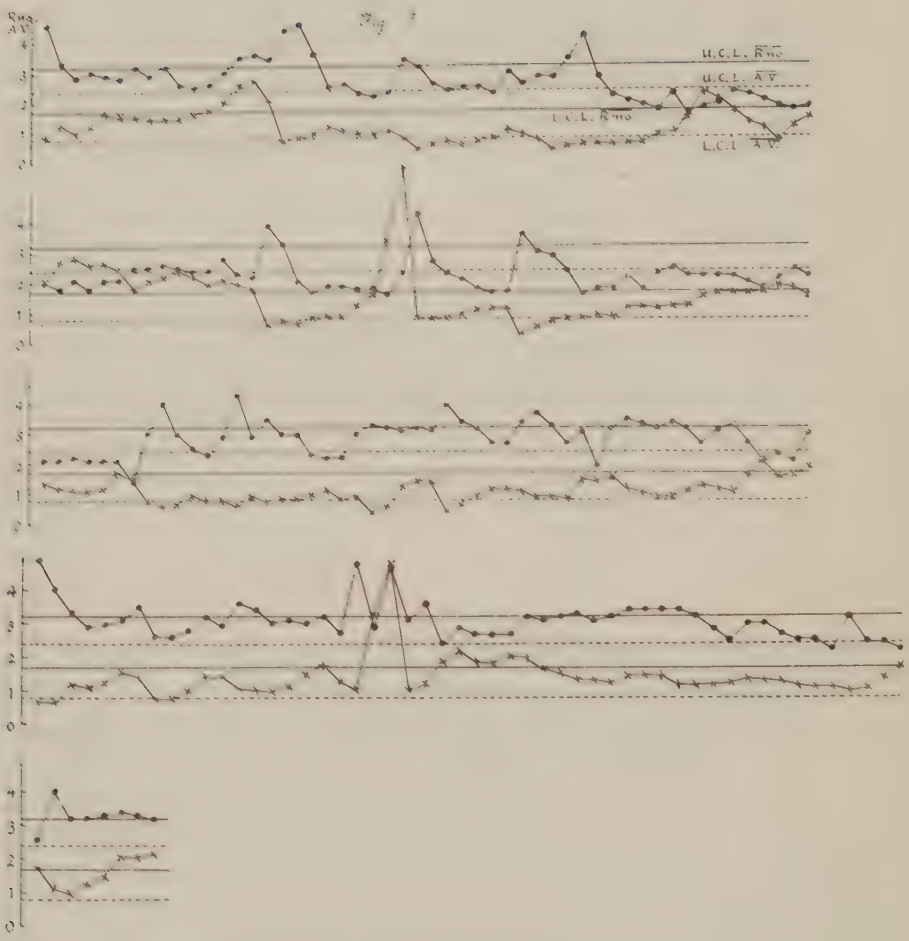


Fig. 7. $\bar{x}$ Control chart of K. B. oil.
•–• Red no., ×–× Acid value.

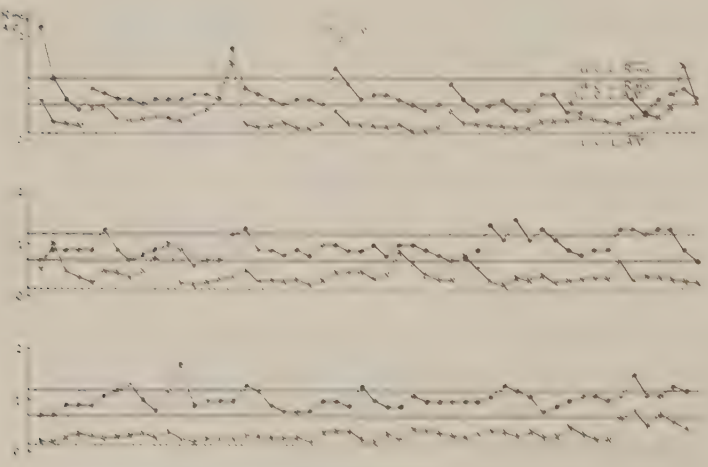


Fig. 8. $\bar{x}$ Control chart of H. B. oil.
•–• Red no., ×–× Acid value.

これ等の図（特にK.B.油の場合）を一見しただけで極めて顕著な現象に気付くであろう。即ち、

(1) 赤色度が高く管理上限をこす様な場合は、必ずと言つて良い位酸価が低い（1.0以下）と言うことである。元の記録を見るとこの様な現象は漁がとぎれた後に必ず起つている。これが後Blow（製油機械の洗滌）と密接な関係があることは後に述べる。

(2) 例外的には酸価が管理上限をこえ赤色度が通常の場合、及び酸価と赤色度が共に高い場合もある。

(3) 酸価は一旦高くなり出すと増加の傾向が続く。しかし低くなる場合は突然である。その場合の赤色度は反対に突然増加し、其の後は徐々に減少の傾向を示す。之は(1)の場合に相当する。

(4) 酸価が徐々に高くなり、ついに管理上限をこすようになる場合は、元の記録を良く調べてみると、大漁で生産が続いた時にしばしば起るようである。

要　　約

1. 1952/53年度南氷洋漁期においてはK.B.油、H.B.油別にロット毎（10ton）に酸価、赤色度の全数検査を行つた。
2. 1日の平均鮮度と酸価、赤色度の平均の間には何れもはつきりした相関々係はこの場合認められなかつた。
3. 全測定値の平均、標準偏差をK.B.油、H.B.油別にしらべた。
4. 酸価と赤色度の各測定値3個を1組とした場合の平均と範囲を製油機械別に表で示し、工程の安定状態を判定する為の解析用管理図を作つてみた。
特にK.B.油については従来の品質標準値や規格値をも参照して管理限界の設定を行つた。
5. この解析用管理図にデータを記点してみた結果は 才7，8図に示したが、極めて特異な現象が観察された。即ち、赤色度が管理上限をこすような場合には、必ずと言つてよい位酸価が低く、管理下限を外れていることである。この原因については別に述べる。

文　　献

(1) 大倉，田口；日本水産株式会社研究所報告　No. 6, P. 68 (1954)
(2) 大倉，田口；　同　上　No. 6, P. 49 (1954)

鯨油の品質の研究（才19報）

—— 赤肉が鯨油の品質に及ぼす影響 ——

大倉俊一、田口吉彦

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XIX)

Influence of whale meat on the quality of whale oil.

Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi

Influence of whale meat on the quality of whale oil was studied by following methods;

1) in the scale of laboratory, with widemouthed bottle,
2) in the scale of laboratory, with autoclave,
3) in actual industrial scale, with Kvaerner and Hartmann machine.

In the method 1) red no. of whale oil was increased both by existence of whale meat and air. But in the method 2) ,3) no influence was recognized.

前　　書

我々は[illegible]鯨油については脱臭よりもむしろ赤色度を低くする為の努力が必要であることを知つた。鯨油の着色と言うよりは、むしろ油焼の現象として従来数多くの報告がなされており、大谷、野中氏[1]は、蛋白質の存在がその原因であるとしている。又小幡氏[2]等は、ニシン油及び大豆油にトリメチルアミンを作用させると変色することを報じている。野中氏[3]等は、鯨油の油焼と塩基性窒素化合物との間に、密接な関係があるらしいと言つている。又更に[illegible]氏等[4]は、酸化した油脂がさらに[illegible]と接触する時着色することを見ている。其の後小幡氏[5]は、魚油の着色機構の研究において、魚油中のアルデヒドとトリメチルアミンとが反応して着色がおこることを報告している。又野中氏[6]は、減圧蒸留によつて得られた不飽和脂肪酸が、C[illegible]以上の飽和脂肪酸にアンモニアを通じると着色することを報告している。

又岡本氏[7]は、鯨油色素中に鉄を検出し、その起源は血液であり、脂肪に含まれる血液に着色の原因があると報告しているが、著者等[8]も、製油工程において、原料に血液を混入して60°Cに加熱すると著しく着色するが、窒素ガスを通じながら原料を混合加熱しても、着色は極めて僅かであることを既に報告している。南氷洋捕鯨の採油方法は勿論後者である。

実際に鯨油を製造する場合、存在する蛋白質や窒素化合物がその品質にどんな影響を与えるかを調べる為、次の一連の試験を実験室及び工場において行つた。

実　　験

試験1. 赤肉が長頭鯨油の品質に及ぼす影響

鯨肉の食用とならない部分は、鯨の皮と脂肪と共にK. B. に投入される。これが鯨油の品質に如何なる影響を与えるかを調べる為次の試験を行つた。

尾羽鯨の背部の肉を Chopper にかけ、見掛容積100grに対して、30grを混合し200cc容量の着色ガラス口瓶に入れた。これに空気を通じて一定容積との接触を容易にしたものと、空気をとり除去して空気と接触するようにした検体とを準備した。

又対照として肉を混入せず鯨油だけを同様の容器に入れ、空気をした検体と脱気のままの検体を準備した。

以上の各試料は3一回繰返しを得る為3ヶ宛準備し、これを100°Cの恒温器に入れそれぞれ2時間後、4時間後、6時間後に取出し遠心分離してその上澄をとり、酸価及び色相を測定した。試験は2回繰返して行つた。試験の結果は才1表（才1回）、才2表（才2回）に示す通りである。その中、赤色度の増加と加熱時間との関係は才1図（才1回）、才2図（才2回）に示した。

Table 1. Condition of treatment and change of acid value and colour number. (1st experiment)

Condition of treatment			Time of heating (at 100°C) 2 Hrs	4 Hrs	6 Hrs
Fin whale blubber oil* + Whale meat	Without stopper	Acid value	0.25	0.28	0.31
		Red no.	1.0	3.0	8.0
		Yellow no.	3.6	9.0	11.1
	With stopper	Acid value	0.25	0.28	0.30
		Red no.	1.0	1.5	2.0
		Yellow no.	3.4	4.1	5.2
Fin whale blubber oil	Without stopper	Acid value	0.25	0.25	0.25
		Red no.	0.9	0.9	0.9
		Yellow no.	3.5	3.4	3.5
	With stopper	Acid value	0.25	0.25	0.25
		Red no.	0.9	0.9	0.9
		Yellow no.	3.4	3.6	3.6

* Original fin whale oil : Acid value 0.25, red no. 0.9, yellow no. 2.1.

Table 2. Condition of treatment and change of acid value and colour number. (2nd experiment)

Condition of treatment			Time of heating (at 100°C) 2 Hrs	4 Hrs	6 Hrs
Fin whale blubber oil* + Whale meat	Without stopper	Acid value	0.80	0.85	1.09
		Red no.	1.7	5.7	7.5
		Yellow no.	5.2	10.0	19.1
	With stopper	Acid value	0.80	0.84	0.99
		Red no.	1.1	1.7	2.0
		Yellow no.	4.2	4.4	5.4
Fin whale blubber oil	Without stopper	Acid value	0.83	0.84	0.85
		Red no.	1.1	1.1	1.8
		Yellow no.	4.9	5.1	7.6
	With stopper	Acid value	0.83	0.86	0.90
		Red no.	1.1	1.1	1.5
		Yellow no.	4.5	5.1	6.1

* Original fin whale oil : Acid value 0.83, red no. 1.1, yellow no. 3.6.

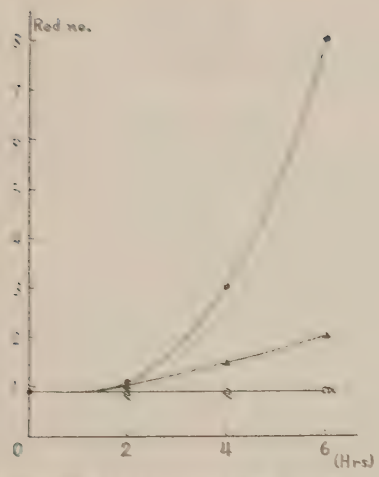


Fig. 1. Condition of treatmant and change of red number. (1st experiment)

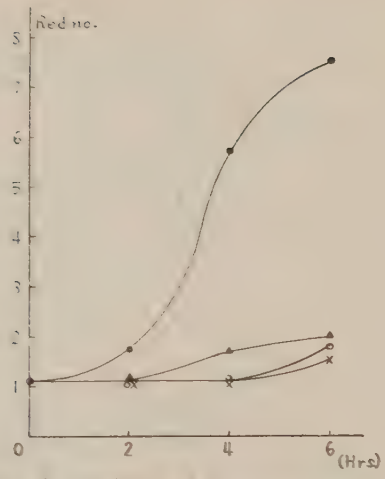


Fig. 2. Condition of treatment and change of red number. (2nd experiment)

●-●: Whale oil+whale meat, without stopper, ▲-▲; whale oil+whale meat, with stopper, ○-○; whale oil, with out stopper, ×-×; whale oil, with stopper.

試験2. 赤肉と皮を混合してオートクレーブにより採油した場合の抹香鯨油の品質

もつと実際に近い条件で赤肉が鯨油の品質に如何なる影響を与えるかを知ろうとして、赤肉と鯨皮と海水を一定の割合でオートクレーブに入れ、5 kg/cm² で一定時間加熱して得られた油分を分液漏斗で煮汁から分け、更に遠心分離して得た鯨油についてその品質を調べてみた。試験の結果は第3表（5 kg/cm² × 2 Hrs）及び第4表（5.5 kg/cm² × 3 Hrs）に示す。

Table 3. Influence of sperm whale meat on the quality of sperm whale oil. (1st experiment by autoclave method)

Sample		I	II	III
Mixed ratio of whale blubber and whale meat	Blubber	1000 gr	800 gr	500 gr
	Meat	0 gr	200 gr	500 gr
	Sea water	300 gr	300 gr	300 gr
Yield of oil		514 gr	417 gr	263 gr
Quality of oil	Acid value	0.29	0.36	0.29
	Red number	1.1	0.6	1.1
	Yellow number	3.1	3.6	3.1

(Steam pressure and heating hours: 5 kg/cm² × 2 Hrs)

Table 4. Influence of sperm whale meat on the quality of sperm whale oil. (2nd experiment by autoclave method)

Sample		I	II	III
Mixed ratio of whale blubber and whale meat	Blubber	1000 gr	800 gr	500 gr
	Meat	0 gr	200 gr	500 gr
	Sea water	300 gr	300 gr	300 gr
Yield of oil		465 gr	408 gr	256 gr
Quality of oil	Acid value	0.33	0.43	0.38
	Red number	1.0	0.6	0.9
	Yellow number	2.2	2.0	2.0

(Steam pressure and heating hours: 5 kg/cm² × 3 Hrs)

試驗3．母船製油機械によつて赤肉のみ或は赤肉を混入して採油した場合の抹香鯨油の品質

今までの試驗で鯨赤肉は空気が共存しない時は、鯨油の酸価や赤色度に余り影響を与えないことが明らかになつたが、更に実際の製油機械についてこの点を確めてみた。即ち採油原料に赤肉を混入した場合、比較の為全く混入せぬ場合、及び皮だけから採油した場合（Hartmann boiler）についてそれぞれ Separator の Gauge glass から試料をとつた。その際特に前回の残油が混入しない様に注意した。試料は Grax を含んでいるから遠心分離した後、酸価と色相を測定した。試驗結果は才5表に示す通りであつた。

Table 5. Influence of sperm whale meat on the quality of Kvaerner boiler sperm oil.

Group	No. of boiler	Date and time of sampling	Raw materials (ton) Blubber	Bone	Meat	H*	Others	Total	A. V.	Colour R	Colour Y
I	K.5	Nov.25, 17:30	0	5	10	0	2	17	0.51	0.9	3.8
	K.5	Nov.26, 23:00	0	0	18	0	0	18	0.91	1.6	7.6
	K.5	Nov.29, 08:05	3	2	12	0	0	17	0.51	1.7	8.5
II	K.6	Nov.25, 15:30	12	3	0	0	0	15	0.25	1.3	7.9
	K.2	Nov.29, 14:00	2	10	0	0	6	18	0.19	1.0	3.6
	K.1	〃 08:00	7	4	0	0	6	17	0.27	0.7	3.0
III	H.B.	Nov.25, 18:00	Solely blubber						0.16	0.4	1.5
(Hierafter sampled by time interval in continuous operation)											
IV	K.5	Nov.28, 00:30	0	5	12	0	0	17	0.47	1.4	6.2
		01:00							0.46	1.3	7.0
		01:20							0.45	1.1	500
V		11:45	Solely adipose tissue in the head cavity						0.14	1.2	2.2
	K.4	Nov.29, 12:30	of sperm whale						0.11	0.9	2.5
		13:15							0.14	0.7	2.0
VI		05:40	Solely blubber						0.11	0.9	2.9
	H.B.	Nov.29, 05:10							0.15	0.7	2.0
		07:30							0.15	0.5	1.6

H*; Adipose tissue in the head cavity of sperm whale.

考察と要約

1. 試驗 1. における繰返し実驗の結果について要因分析を行つてみると次の様である。

Analysis of factors effect on the development of colour (red no.).

Source of variation	Sum of sqaures	Degrees of freedom	Variance	V/E
Existence of meat (M)	2223.4	1	2223.4	10.01*
Existence of air (A)	1335.0	1	1335.0	6.08*
Time of heating (T)	1565.6	2	782.8	3.56
Difference of oil (O)	40.0	1	40.0	0.18
A × M	1247.1	1	1247.1	5.68*
M × T	1156.7	2	578.4	2.63
A × T	788.2	2	394.1	1.79
O × T	40.4	2	20.2	0.09
A × O	35.0	1	35.0	0.16
M × O	3.6	1	3.6	0.02
E	1979.0	9	219,9	—
Total	10414.0	23	—	—

Analysis of factors effect on the development of acid value.

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Variance	V E
Time of heating (T)	307.8	2	153.9	12.21**
Existence of meat (M)	77.1	1	77.1	6.12*
Difference of oil (O)	51.1	1	51.1	4.06
Existence of air (A)	2.1	1	2.1	0.17
M × T	172.6	2	86.3	6.85*
O × T	153.6	2	76.8	6.10*
A × M	12.0	1	12.0	0.95
O × M	3.3	1	3.3	0.26
A × T	2.6	2	1.3	0.10
A × O	1.0	1	1.0	0.07
E	113.5	9	12.6	—
Total	296.7	23	——	——

即ち鯨油の赤色度は赤肉の存在によつて増加し、特に空気が共存する時は著しい。又空気との接触だけでも赤色度の増加は助長される。

鯨油の酸価は加熱時間に最も強く影響され、次に又赤肉の存在によつても助長され、更に加熱時間が長くなると赤肉の共存、空気との接触による交互作用の影響も大きくなると言うことをこの表は示している。

2. しかし実際の製造工程においては、Air blow を行うから空気との接触は殆んど変り得ないし、加熱時間も殆んど一定で2時間以内と考えられる（皮の場合）。その様な条件下で小規模な試験を行つたのが、試験2. である。差をはつきりさせるため蒸気圧を高くし、海水を用い、加熱時間を長くしてみたが、予想通り、酸価も赤色度も殆んど赤肉の影響を受けず、それ等の変動の原因はむしろ試料の均一性や正確性、又はオートクレーブの状態や、取扱法に影響されるように見受られた。

3 実際に Kvaerner boiler で赤肉共存の場合の影響を調べたのが試験3. である。

皮だけを原料として海水を用いずに3 kg/cm² で連続的に採油するのが Hartmann boiler であるが、その製品が、やはり一番品質がよいようであり、脂皮だけから海水で煮熟を行う Kvaerner boiler（4 kg/cm²）で採油した場合も前者の品質と大差ないようである。

又皮、骨、その他の採油原料に赤肉を混ずに Kvaerner boiler で採油した場合は、酸価、赤色度共に皮だけの場合よりも若干高くなつている傾向があり、赤肉だけ又は赤肉が混入された場合に著しく影響がみられたが、赤色度はそれ程変化を受けなかつた。然し抹香鯨は、長期消化がかかつて不飽和酸に富み、蛋白分解も起り難いと考えられるから、長期漁中に試験を行つたらもつとはつきりしたものが出るかも知れない。

4. 以上の結果を綜合してみると、実際に工船で採油する場合赤肉の混入は赤色度の増加が要因としては確定的なものではなく、赤色度が検査基準或は管理限界を上廻る様な場合は、採油機械の取扱いや機械の調整不良や採油原料の種類、鮮度等いろいろの複雑な要因が組合わされて起るのではないかと思われる。

文　献

1) 大　谷、野　中　；日水会誌，　7，　27　(1938)
2) 小　幡、星、松　野　；同　上，　15，　412　(1949)
3) 野　中、西　澗　；同　上，　15，　267　(1949)
4) 野　中、後　藤　；同　上，　15，　270　(1949)
5) 小　幡、五十嵐、座　間、成　田；同　上，　17，　349　(1951)
6) 野　中　；同　上，　18，　653　(1952)
7) 野　中　；同　上，　19，　1003　(1953)
8) 向　井　；同　上，　20，　136，242，245　(1954)
9) 大　倉、山　田　；日本水産研究所報告，　No. 5，　22　(1952)

鯨油の品質の研究（才20報）

—— 総ブローの影響について ——

大倉俊一，坂本行雄

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XX)

Influence of machine washing by "blow off" on the quality of whale oil.

Shunichi Okura and Yukio Sakamoto

In the report no. 18 of this serial study a trial control chart was introduced and plotted by the data in 1952/53 season. On that occasion, a peculiar phenomenon was recognized in the chart that when the average of red no. exceeds its upper control limit simultaneously the average of acid value exceeds its lower control limit.

It was cleared that such phenomenon had been caused by "blow off" to wash machine.

前　　書

[illegible] 油においては，魚がとられて製[illegible]後が運を中止し，[illegible]以上を経過した後，再び製[illegible]に操業[illegible]が投入される様なことは，捕鯨事業の実情から見て[illegible]し方ない事でもあり，又実際にしばしばありうることである。この様な場合にKvaerner製[illegible]後に於て[illegible]を投入しCooker及びSeparatorに残存するGlue water, Grax の洗浄除去を行うために総 Blow を行ったならば，[illegible]の品質がどんな影響を受けるか調べてみた。

実　　験

総 Blow を行って以後，しばらく放置された後で[illegible]の製[illegible]が行われ初めてからSetting tank（容量[illegible]ton）が一杯になる迄に試料をとり，酸価，色価を測定した。試料はすべて多海鯨である。

その結果は才1表（赤色度），才2表（酸価），及び才1図（赤色度，酸価）に示す通りであった。

測定の方法は従前と同じである。

Table 1. Influence of "Blow off" on the quality of whale oil. (red number)

Date	Time left after "blow off" (Hrs)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
Feb. 4	14	5.1	3.7	4.1	3.3	2.6	2.3	2.6	2.1	2.3	2.3	2.1	1.8	1.8	1.8	1.8
Feb. 6	15	4.6	3.4	2.8	2.1	3.6	3.4	2.8	—	—	—	—	—	—	—	—
Feb. 18	16	3.7	3.6	3.2	3.2	3.0	3.3	3.3	3.2	3.1	2.9	3.2	3.2	3.2	2.8	3.1
Feb. 2	18 (Group I)	4.1	3.8	3.7	3.8	3.3	2.7	2.7	1.9	1.6	1.5	1.9	1.8	1.8	1.9	1.9
Jan. 11	19	4.5	4.7	4.6	3.6	3.2	3.2	3.1	3.0	2.3	2.6	3.2	3.1	2.8	3.2	2.8
Feb. 14	19	4.2	3.6	4.3	4.0	3.5	3.1	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	2.2	—	—	—
mean	16.3	4.37	3.80	3.78	3.33	3.20	3.00	2.82	2.54	2.36	2.36	2.56	2.42	2.43	2.43	2.40
Feb. 15	24	4.2	4.4	4.2	4.2	3.1	2.5	3.1	3.7	3.9	3.0	3.0	2.7	3.2	3.5	2.5
Feb. 21	29	4.2	3.6	4.1	3.8	3.3	3.2	3.1	3.2	3.3	2.8	2.6	2.7	2.7	2.7	2.7
Feb. 27	34 (Group II)	5.0	5.0	4.6	4.3	3.8	4.0	3.8	3.4	2.6	3.1	3.0	2.5	2.6	3.3	3.1
Jan. 26	38	4.3	4.0	4.5	4.0	4.0	3.2	2.7	2.5	2.3	2.2	2.1	2.1	2.0	2.0	1.9
Jan. 15	45	4.9	4.7	4.5	4.4	4.6	4.1	3.5	3.4	2.9	2.4	2.1	2.4	2.5	2.7	2.3
mean	34	4.34	4.34	4.33	4.14	3.76	3.40	3.24	3.00	2.70	2.56	2.56	2.48	2.60	2.88	2.60

Table 2. Influence of "Blow off" on the quality of whale oil. (Acid value)

Date	Time left after "Blow off" (Hrs)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
Feb. 4	14	1.07	0.77	0.74	0.70	0.88	0.86	0.86	0.84	0.82	0.82	0.95	1.16	1.10	1.12	1.15
Feb. 6	15	0.33	0.32	0.45	0.42	0.53	0.63	0.74	—	—	—	—	—	—	—	—
Feb. 18	16	0.22	0.36	0.39	0.40	0.63	0.56	0.56	1.25	1.24	1.30	1.45	1.45	1.45	1.22	1.28
Feb. 2	18 (Group I)	0.51	0.49	0.70	0.68	0.84	0.84	0.84	0.60	0.51	0.79	0.93	0.93	1.93	0.89	0.88
Jan. 11	19	0.71	0.91	0.94	1.37	1.13	1.22	1.22	1.22	0.56	1.27	0.99	1.40	1.44	1.80	1.66
Feb. 14	19	0.55	0.56	0.56	0.56	0.61	0.63	0.65	0.95	0.90	0.99	0.82	1.12	—	—	—
Mean.	16.8	0.57	0.57	0.63	0.69	0.77	0.79	0.81	0.97	7.81	1.03	1.03	1.21	1.23	1.26	1.24
Feb. 16	24	0.45	0.50	0.67	0.67	0.85	0.95	0.95	0.74	0.76	0.75	0.90	0.90	0.85	0.79	0.85
Feb. 21	29	0.40	0.42	0.56	0.56	0.61	0.84	0.95	0.90	0.92	1.00	1.05	1.51	1.25	1.20	1.12
Feb. 27	34 (Group II)	0.72	0.74	0.61	0.55	0.64	0.88	0.93	1.20	1.35	1.35	1.35	0.58	0.63	1.52	1.52
Jan. 26	38	0.52	0.52	0.57	0.62	0.62	0.60	0.57	0.57	0.55	0.57	0.57	0.57	0.57	0.66	0.66
Jan. 15	45	0.71	0.80	0.78	0.86	0.95	0.90	1.00	0.95	1.10	1.14	1.35	1.14	0.95	1.00	1.00
Mean		0.56	0.60	0.64	0.65	0.73	0.83	0.88	0.87	0.94	0.96	1.03	1.09	1.06	1.16	1.14

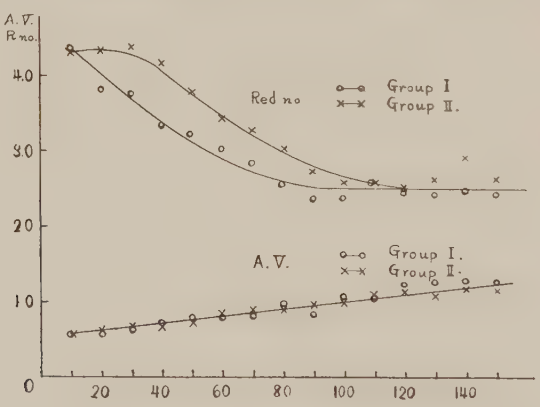


Fig. 1. Change of red no. and acid value after "Blow off".

考　　察

1) 総 Blow 後の製品の赤色度は極めて高く、40～60トンの鯨油が生産されるまでは、赤色度の管理上限を外れており、生産が進むに従つて次第に減少し、約100トンの製品が生産される頃から安定状態を保持するようになる。(第1表、第1図)

2) 又この傾向は総 Blow 後の製油機械の放置時間の長短によつても多少の差異が認められる。すなわち放置19時間以内の Group I の赤色度は直ちに減少の傾向をたどるが、放置24時間以上の Group II では赤色度が高くなつたまゝ30～40トン生産された後、Group I と同様な漸減の傾向を示す。

3) 之に反して総 Blow 後30トン位までの製品は酸価がきわめて低く、酸価の管理下限を外れており、更に生産が進むにつれて次第に増加する傾向が見受けられる。

又酸価については Group I, II の間に差はなく、その増加は生産量と直線的な関係を示している。

4) この様な知見をもつて第18報の管理図時系列記点を改めて見なおすと、赤色度が管理上限をこえ、同時に酸

価が管理下限を外れると言うような顕著な、又度々おこる事例を現場の記録と引合せてみると、必ず不漁で生産が少い時、即ちおそらく総 Blow を行つた時に限つて起つていることが判る。

5) 又その後の赤色度の減少傾向、安定化の状態、及び酸価上昇の傾向は、この試験において認められた総 Blow 後生産が順調につゞいた場合の状態によく一致している。

6) 鯨油の着色物質については今の所全く推測の範囲を出ないが、総 Blow 後急激に赤色度が増加すると言う事から考えると、製油機械を空にした時、機械内壁に生成する物質が鯨油製造時における着色の直接或は間接の原因らしい。しかもこの物質の生成は、機械を空にして放置しておく時間が長くなればなる程助長されるらしい。又鯨油の着色が DeLaval 精製によつても殆んど除かれず、しかも生産が順調に進むと次才に減少し安定化すると言うことから見て、この物質は鯨油に可溶、海水に不溶性のものであろうと予想される。

7) 生産が進むと酸価が増加する原因としては先ず、漁が好調にすゝむと原料鯨体の繰越しが順々に行われて、鮮度低下が次才に著しくなることがまず考えられるが、その事については別の実験によつて検討してみたい。

要　　約

才18報の管理図時系列記点において、赤色度が管理上限をとびこえるような場合、同時に酸価も管理下限を外れるような事例がしばしば起ることを報告したが、その原因は総 Blow にあることが以上の現地における試験及び工場の記録から明らかにされた。

補　　遺

1頭の白長須鯨を採油原料として、総 Blow してあつた K. B. 2本 (No. 4, No. 7) と、総 Blow せずに内容物をそのまゝにしておいた K. B. 1本 (No. 6) とで処理を行つた。同一鯨体を用いて (鮮度その他による差をなくして) 総 Blow の有無による品質の変化について直接調べたわけである。

酸価、赤色度測定の為の試料は Separator の Gauge cock と Receiving tank の Cock からとつた。結果は才1表 (Separator の Gauge cock からとつた最初の試料)、才2表 (Receiving tank の Cock からとつた平均試料) に示す。

Table 1. Influence of "blow off" on the quality of whale oil.
(Sampled from gauge cock of Kvaerner separator)

No. of K. B.	Time lapsed after "Blow off"	Acid value	Red no.	Notes
No. 4	11 Hr 05 Min	0.60	4.4	A small quantity oil gained in the first place, after "blow off"
No. 7	8 Hr 20 Min	0.66	2.6	
No. 6	Not blown off	4.50	2.6	Prior residual oil (about 0.3 ton)

Table 2. Influence of "blow off" on the qualify of whale oil.
(Sampled from the cock of receiving tank)

No. of receiving tank	Acid value	Red no.	Notes
No. 3	0.38	4.1	Oil from No. 4 K. B.
〃	0.38	2.5	Oil from No. 7,4 K. B.
No. 2	1.62	2.5	Oil from No. 6 K. B.

結果は明らかに総 Blow したことによつて赤色度が高く、酸価が低くなつている (No.4 K. B.)。しかし総 Blow 後の放置時間が短い時は赤色度の増加はさほど著しくないが、酸価は明らかに低下している。(No. 7 K. B.)。之に反して総 Blow せず Separator の内容物を排出せず、そのまゝ放置した時は著しく酸価が増加するが、赤色度は殆んど変化していない。この現象については別に報告するが、酸価の増大は、鯨油と廃水 (Grax と Glue water) の接触状態において著しく促進されるようである。

鯨油の品質の研究 (才21報)

—— Kvaerner boiler 廃液が鯨油の酸価色相に及ぼす影響 ——

大倉俊一、田口吉彦、坂本行雄

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XXI)

Influence of Kvaerner boiler waste water on the quality of whale oil.

Shunichi Okura, Yoshihiko Taguchi and Yukio Sakamoto

Influence of Kvaerner boiler waate water on the quality of whale oil was examined both by the scale of laboratory and factory of ship.

As the result, it was recognized that acid value of whale oil was developed by the co-existence of Kvaerner boiler waste water. But no influence of Kvaerner boiler waste water on red number of whale oil was recognized.

前　　書

Kvaerner や Hartmann の製造機式の Separator 内では、鯨油はその一部がかなりの高温下で（2 kg/cm²）、K. B. 廃液（膠水（Glue water）と骨粉等の固形物（Grax）からなる）と乳化状態で接触しているものと想像される。

そこで、鯨油の酸価や色相がどのような影響をうけるかを知るために次の実験を行つた。

実験及び考察

試験 1.

K. B. 廃液 80cc, 長鬚鯨油 120cc の割合で 200cc の着色広口瓶に入れた。即ち空気の影響をみるため空気の入らぬ様栓まで一杯にして密栓したもの、又び開放のまゝの実体を準備した。更に対照として廃液を加えずに長鬚鯨油だけを同様な容器に入れ、密栓開放の2検体を準備した。

これらの検体を 100°C の恒温器に入れ、2時間、4時間、6時間後に試料をとり、それぞれ従来通りの方法で酸価、色相を測定した。又廃液の混入した試料は遠心分離した後測定を行つた。結果は才1表に示す通りであつた。

Table 1. Influence of Kvaerner boiler waste water and air on the quality of whale oil (at 100°C).

Treatment			Heating time 2 Hrs	4 Hrs	6 Hrs
Fin whale blubber oil (120cc) + K. B. waste water (80cc)	Without stopper	Acid value	0.38	0.39	0.41
		Red number	0.9	0.9	1.6
		Yellow number	3.3	3.3	7.7
	With stopper	Acid value	0.38	0.41	0.40
		Red number	0.9	0.8	1.0
		Yellow number	4.1	3.2	6.4
Fin whale blubber oil (200cc)	Without stopper	Acid value	0.38	0.38	0.41
		Red number	0.9	1.1	2.0
		Yellow number	3.3	5.1	5.5
	With stopper	Acid value	0.38	0.42	0.42
		Red number	0.9	1.1	1.1
		Yellow number	4.2	5.2	6.4

100°C で廃液と接触させた鯨油の酸価は6時間以内では、殆んど変化しないと言つて良い位である。赤色度は空気との接触、加熱時間によつて増加する。又両者の交互作用もありそうである。しかし廃液の有無

は赤色度の増加には無関係のようである。

実際に Separator までの工程では鯨油は空気と接触しないが、DeLaval 精製前には加熱槽で 100°C 近くまで空気に触れながら加熱されるから、注意すべきである。

試驗 2.

不漁の際総 Blow を行わない時は20時間以上も、Separator 内で鯨油が Grax と接触したまゝでおかれることは珍らしくない。

そこで、時間を更に延長して6時間後、18時間後の酸価、色相の変化をしらべてみた。放置の温度は 100°C であつた。結果は才2表の通りである。

Table 2. Influence of Kvaerner boiler waste water and air on the quality of whale oil (at 100°C).

Treatment			Time of heating		
			0 Hrs	6 Hrs	18 Hrs
Fin whale blubber oil (120cc) + K.B. waste water (80cc)	Without stopper	Acid value	0.44	0.49	0.57
		Red number	0.9	1.0	2.1
		Yellow number	2.1	5.6	9.4
	With stopper	Acid value	0.44	0.51	0.63
		Red number	0.9	0.9	1.1
		Yellow number	2.1	4.2	3.7

前試験と全く同様な結果である。特に酸価の増加は加熱時間が長くなる程著しくなる傾向が認められる。

試驗 3.

試驗1と同様な実験を少し温度を下げて、80°C で行つてみた。結果は才3表に示す通りである。

Table 3. Influence of Kvaerner boiler waste water and air on the quality of whale oil (at 80°C).

Treatment			Heating time (Hrs)				
			0	3	7	11	16
Fin whale blubber oil (120cc) + K.B. whaste water (80cc)	With stopper	Acid value	1.34	1.38	1.41	1.43	1.57
		Red number	1.9	2.1	2.4	2.4	2.3
	Without stopper	Acid value	1.34	1.34	1.35	1.47	1.60
		Red number	1.9	2.0	3.0	3.6	6.3
Fin whale oil (200cc)	With stopper	Acid value	1.30	1.30	1.38	1.43	1.44
		Red number	1.9	1.9	2.4	2.9	3.1
	Without stopper	Acid valne	1.30	1.38	1.38	1.40	1.42
		Red number	1.9	2.3	2.8	3.0	3.9

やはり試験1，2と同様な結果である。

試驗 4.

廃液と抹香鯨油をいろいろの割合で混合し、広口瓶に入れ開放して 45°C に保温しながら、酸価、色相の変化を調べた。その結果は才3表、才4表に示す通りである。

Table 4. Proportion of prepared samples.

No. of samples	Proportion of mixture		Total
	K.B. waste water	Sperm whale oil	
No. 1	.....	250 cc	250 cc
No. 2	50 cc	200 cc	250 cc
No. 3	200 cc	50 cc	250 cc

Table 5. Change of acid value and red number (at 45°C).

Samples		0	12	24	36	48	60
No. 1	Acid value	0.28	0.28	0.27	0.28	0.27	0.28
	Red number	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	Yellow number	4.5	4.7	4.6	4.6	4.7	5.3
No. 2	Acid value	0.28	0.26	0.32	0.45	0.60	—
	Red number	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	1.0
	Yellow number	4.5	4.5	4.5	4.5	4.1	3.6
No. 3	Acid value	0.28	0.25	0.38	0.70	0.92	—
	Red number	1.1	1.0	1.1	1.0	1.1	1.1
	Yellow number	4.5	4.1	4.3	3.3	3.6	3.7

45°C 位で鯨油単独又は廃液と鯨油を空気と接触させて加熱した場合、赤色度に対する影響は 60 時間後においても殆んど認められなかつた。

酸価は廃液と長時間接触させると45°Cでも増加する。その増加は鯨油に対する廃液の割合の多い方が著しい。

試験 5.

実際の製油工程において、廃液が鯨油と高温で接触状態にあるのは Cooker と Separator とにおいてである。そこで総 Blow せずに 6 時間15分放置した Separator (No 9) と、50分放置した Separator (No. 5) の残油を Gauge glass の Cock から抜き取り、酸価、赤色度を測定して、廃液の鯨油の品質に与える影響を同一鯨体（長須鯨）を採油原料として比較してみた。（才 6 表）

Table 6. Lapsed time after "blow off" and the quality of whale oil in Kvaerner separator.

No. of Kvaerner separator	Lapsed time after "blow off"	Acid value	Red number
No. 9	6 Hr 15 Min	1.10	1.8
No. 5	50 Min	0.75	1.9

廃液との接触時間の差が少いけれども、やはり長時間放置した方が酸価はずつと高くなつている。しかし赤色度にはほとんど変化がない。之は今までの広口瓶による試験の結果とよく一致している。

要　　約

1. 鯨油の赤色度は80°C 以上で空気と接触した状態で加熱されると増加する。しかし45°C ではそのようなことは起らなかつた。又廃液の影響も認められなかつた。
2. 空気の有無にかゝわらず鯨油を Kvaerner boiler 廃液と接触させておくと少くとも 45°C 以上では酸価は加熱時間と共に増加する。
3. 鯨油を Kvaerner boiler 廃液と接触させておくと、何故酸価がふえるかと言うことは未だ明らかでないが、廃液と鯨油が分離する前の乳化層において加水分解が促進される為ではないかと考えられる。
この点については又改めて報告したい。

鯨油の品質の研究（才22報）

—— 採油温度が鯨油の品質に及ぼす影響 ——

渡辺弘毅、大倉俊一、坂本行雄

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XXII)

Quality comparison of whale oil rendered under different steam pressure.

Hirotake Watanabe, Shunichi Okura and Yukio Sakamoto

It was already known that the quality of Hartmann boiler oil is more excellent than that of Kvaerner boiler oil. The reasons to be considered are as follows ; (1) difference of steam-pressure to render whale oil, (2) difference of raw materials, (3) difference of rendering method. Then, the quality comparison was performed under different pressure with Hartmann boiler and also Kvaerner boiler. Nearly no difference of quality was recognized between low pressure (3 kg/cm²) rendering and high pressure (4 kg/cm²) rendering.

前　　書

Hartmann boiler の製品の品質が酸価、赤色度共に Kvaerner boiler の製品の品質に比してすぐれていることは既に報告[1]した通りである。その理由として考えられるものは、

(1) 採油温度の差

（H.B. の蒸汽圧は 3kg/cm², K.B. は 4.2kg/cm²）

(2) 採油原料の差

（H.B. は皮、K.B. は骨、舌、内臓等）

(3) 採油方法の差

（H.B. は連結式で海水を使用せず蒸取法に近く、K.B. は回分式で海水を予め注入する煮取法である。）

等の点であるが、未だその原因が上記の何れに大きく依存するかについては確実には知られてはいない。その点を確める為次の試験を行つた。

試　　験

1. Hartmann boiler による試験

鯨皮油の品質が単に蒸汽圧（採油温度）によつて左右されるものかどうか、Hartmaun boiler 2基の蒸気圧をそれぞれ変えて、比較してみた。

Table 1. The quality comparison of Hartmann boiler oil rendered under different steam pressure.

No. of H.B.	Raw materials	Steam pressure	Acid value	Red number	Operation time
No. 1	Sperm whale blubber	4 kg/cm²	0.13	0.9	5 Hrs
No. 2	Sperm whale blubber	3 kg/cm²	0.17	0.8	5 Hrs

2. Kvaerner boiler による試験

従来の実験室におけるオートクレーブを用いた試験では蒸気の圧力を上げる程酸価は増加する[2]が、赤色度は左程変化がないことが判つている。

この点を追試する意味で工場のK.B.を用い大規模の試験を実施してみた。

Table 2. The quality comparison of Kvaerner boiler oil rendered under different steam pressure.

Steam pressure 3 kg/cm²				Steam pressure 4 kg/cm²			
Time of sampling	Produced oil (ton)	Red no.	Acid value	Time of sampling	Produced oil (ton)	Red no.	Acid value
6:45	8	3.5	1.9	6:30	8	3.3	1.2
9:00	6	4.1	1.1	10:00	6	4.0	1.8
12:50	4	4.0	0.9	12:50	8	2.7	1.1
14:50	3.5	4.6	1.3	14:50	3	3.3	0.8
16:50	7	3.5	1.1	16:50	7	4.3	1.1
18:30	8	3.5	1.0	18:30	8	3.6	1.0
20:00	8	4.1	0.9	20:00	8	4.7	1.0
22:00	7.5	3.3	1.3	22:00	8.5	3.2	0.8
24:00	5	3.4	1.0	24:00	3.5	3.1	0.8
Mean		3.78	1.17			3.58	1.07
Max.		4.6	1.9			4.7	1.8
Min.		3.3	0.9			2.7	0.8
(Operation was still continued)							
10:00	6.5	2.7	1.7	10:00	6.5	3.1	0.8
12:30	7.0	3.5	1.9	12:30		3.2	0.7
16:30	13.0	2.9	3.3	16:30		3.7	0.8
(Separator was blown off)							
02:00		4.0	1.3	02:00		4.2	1.4
Mean		3.3	2.05			3.5	0.92

考察及び要約

1. Kvaerner boiler を用いて 4 kg/cm² で 5 時間運転したものの方は殆んど原料が残らぬが、3 kg/cm² で運転した場合は、0～5 トンの原料が残り、之は 6 時間処理しても殆んど残渣の量には変化がない。
2. 品質については、Kvaerner boiler 通常の連続運転の場合の平均はそれぞれ

   3 kg/cm² Acid value, 1.07 Red no. 3.6

   4 kg/cm² Acid value, 1.17 Red no. 3.8

   であつて採油蒸気圧のちがいによる品質の差は認められなかつた。これを10時間中断した場合の平均は

   3 kg/cm² Acid value, 0.92 Red no. 3.5

   4 kg/cm² Acid valne, 2.05 Red no. 3.3

   でいずれも赤色度はやゝ低くなるが、酸価は 4 kg/cm² 処理のものは著しく高くなつた。これは Hartmann boiler についても同様であつた。勿論この試験は総 Blow しない場合であつて、酸価の増加は廃液との接触のためであり、温度（蒸汽圧）に著しく影響されていると考えるべきである。
3. 要するに連続運転を行う時は温度（蒸汽圧）によつて品質はそれほどちがわないが、運転を一度中断して Grax が油と接触したまゝにしておいた場合は4kg/cm² の方が酸価の増加が著しくなることは前報の結果と良く一致する。しかし採油原料の消化と言う点からみると 3 kg/cm² では未消化のものがかなりあり、之は時間を延長しても変らない。従つて 3 kg/cm² と言う条件は実用的でないと考えられる。

結局、従来通りの操作を行い Separator 内で廃液と鯨油が長時間接触せぬように注意することが大切であろう

文　献

1) 大倉、田口；日本水産株式会社研究所報告，No. 6, 63～79 (1954)

2) 大倉　　；同　上，No. 5, 22 (1952)

抹香鯨脳油並に皮油アルコールの液体アンモニアによる分別について

板井一瓏

SEPARATION OF THE HIGHER ALCOHOL OF SPERM HEAD AND BLUBBER OIL ORIGINE BY THE USE OF LIQUID AMMONIA.

K. Itai *

Liquid ammonia was used in separating saturated and unsaturated alcohol, and was found to be effective.

緒　　言

抹香脳油及び皮油アルコール成分に関しては従来我国に於て辻本[1]外山[2]上野[3]千田[4]各氏等によつて詳細な研究がなされたが、抹香鯨油の不鹸化物として得られる高級アルコールは主としてセチル、オレイルアルコールより成ることが知られている。

我国に於て抹香鯨油よりこれら高級アルコールを採取する方法としては、鯨油を濃厚アルカリ液にて高温で鹸化し、その後減圧下加熱水蒸気蒸溜によつて高級アルコールを溜出せしめている。溜出された高級アルコールは主としてセチル、オレイルアルコールの混合物である。

蒸溜によつて二者を確実に分別する事は、両者に沸点の相異のあまり無いことよりかなり困難なことである。且又アルコール、アセトン等による溶剤分別も両者間の溶解度の相異が大でないこと及び、ある程度の分別が出来得ても多量の溶剤を必要とすることからあまり思わしくない。最近阿部氏[5]によつて、脳油アルコールの尿素附加による溶剤分別についての発表があつたが、結果はあまりよく無いと述べて居られる。

液体アンモニアはオレフインの如く、不飽和な有機物をよく溶かす性質のある事が知られている。著者は抹香鯨脳油及び皮油より鹸化抽出によりえた不鹸化物及び、鹸化蒸溜によりえたアルコールを採取し、溶剤として液体アンモニアを利用して分別可能ではないかと考え、予備実験によりその可能性を知りえたので、本研究を行つた。尚本実験は1953年初めより8月までに行われた。

実　　験

(1) Cetyl alcohol 及び Oleyl alcohol の液体アンモニアに対する溶解度

抹香鯨脳油並に皮油アルコールの主成分であるセチル、オレイルアルコールがどの程度液安にとけるか、その0°, 20°C に於ける溶解度を測定した。オレイルアルコールについては液安がどの程度、このアルコールに溶けうるかもあわせて測定を行つた。

a) 試　　料

セチルアルコールは関東化学製1級品を95%アルコールより再結晶して用いた。

オレイルアルコールは日本水産研究所提供によるオレイルアルコールを減圧蒸溜し、それを四倍量のアセトンに溶解、寒剤で -10°C に冷却し析出せるセチルアルコールを濾過除去した後、溶剤を除いたものにつき再び減圧蒸溜して3溜分に分け、更にこの後の2溜分を合し減圧蒸溜にかけ 167.5～171°C/2.5mm Hg の溜分を試料とした。

試料両アルコールの性質を第1表に示す。

第1表

セチルアルコール		オレイルアルコール	
融　　点	48.5～49.5°C	沸　　点	167.5～171°C/2.5mm Hg
沃　素　価	2.73 (0)	沃　素　価	91.73 (94.60)
ヒドロキシル価	228.81 (231.60)	比　重 d_4^{15}	0.8523
		屈折率 n_D^{20}	1.4623
		ヒドロキシル価	207.1 (209.3)

(沃素価の測定は Wijs 氏法による)
括弧内は理論値を示す

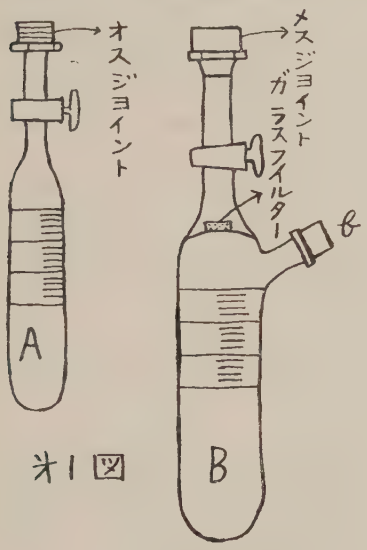
(附)アセトン冷却により析出せるセチルアルコール
融　点＝39～41°C　　沃素価＝22.57

* 著者は当時東北大学非水溶液研究所在籍

b) 実験装置並に測定法

溶解度は0°, 20°Cに於て測定を行つたのであるが、セチルアルコールは0°, 20°Cに於て固体であり、オレイルアルコールは液体であるのでその測定装置が異る。

セチルアルコールの場合の装置は第1図に示す。



第1図

Bの枝付ボンブのbより試料を入れbをメクラにし、メスジョイントの部で液安蒸溜器に接続して液安を一定量取る。これをデュアーベッセル中時々振盪しながら約40分放置して所定の温度に達せしめる。

所定の温度に達したならば、AとBとを手早く接続しBを倒立させAを冷却する事によつて、B内の所定温度に於けるセチルアルコールの液安飽和溶液を、一定量に移す。かくて空のAの重量、飽和溶液を入れた時のAの重量、コックを用いてA中のアンモニアを放出した後の重量を測ることによつて、その温度に於けるセチルアルコールの液安に対する溶解度を知る事が出来る。

オレイルアルコールの場合の装置は第2図に示す。

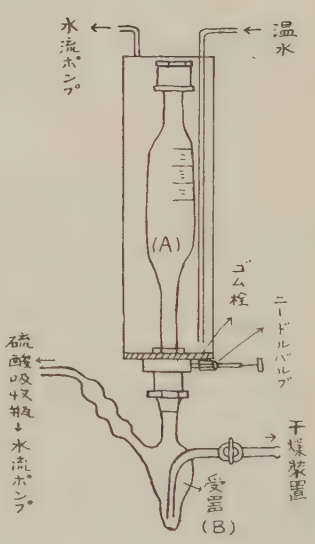
Aに上部より試料を入れ上部をメクラにし液安をニードルバルブを開いて所定量をA内に蒸溜させて後Bと接続し外套管を付して20°Cの場合には恒温槽より温水を導入し0°Cの場合には外套管内を氷と水で保持する。

A内に於ては，液安はオレイルアルコールより比重が軽いので液安層が上部に、オレイル層が下部になる。所定の温度に達したならばニードルバルブを開いて一定量放出する。

この場合、アンモニアは規定の硫酸に吸収させる。かくて空のBの重量及び、放出後液安の除かれた後のBの重量をはかる事によつてオレイルの量を知る事が出来る。かくて下層の一定量を放出してオレイルアルコールに溶解する液安量を知る事が出来、又上層の一定量を放出することによつて液安に溶解するオレイルアルコールの量を知ることが出来る。

かくて液安、オレイルアルコール相互の溶解度を測定する事が出来る。

第2図



c) 測定結果並びに考察

以上の如くして測定した結果を第2表に示した。オレイルアルコールの場合0°Cに於てもけん濁も、固化も行われない。かなりアンモニアがオレイルアルコールに溶け込んでいるので0°C位の温度では固化の現象は見られない。-5°C以下にならねばケン濁しない。表により分る如く0°Cに於けるセチル、オレイル両者の溶解度を比較すると、前者は後者の1/40である。且オレイルアルコールはかなり液安を溶かして0°Cにても完全に液状であるので、液安による両者の抽出分離が可能性のある事が分つた。

才2表　セチル、オレイルアルコールの液安に対する溶解度並に液安のオレイルアルコールに対する溶解度

Wt % per 100 g solvent

	セチルアルコール	オレイルアルコール	液安のオレイルアルコールに対する溶解度
0 °C	0.24	4.13	26.4
20 °C	1.31	7.52	38.02

(2) 液体アンモニアによる抹香鯨油アルコールの抽出分離について

a) 試　料

抽出試料の原料として用いた抹香鯨油の特性については才3表に示す。

才2表

	分子量*	酸価	鹸化価	沃素価↑	不鹸化物
脳油	519.9	0.33	141.53	68.59	34.37 %
皮油	553.6	0.35	121.56	85.18	35.11 %
分子蒸溜油（皮油）	503.5	1.77	114.22	86.86	40.85 %

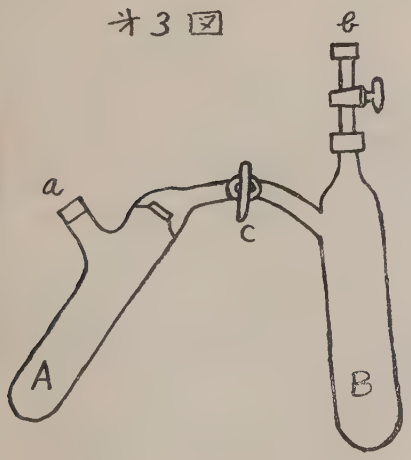
* 氷点降下法による　　↑ wijs氏法による

才3表に示した様な鯨油を用い、脳油に於ては苛性カリのアルコール溶液を加え150～170°Cに加熱鹸化して石鹸膠質状のものを得、それを減圧蒸溜することによつて高級アルコールを分取し、沸点により2溜分とし夫々試料とした。皮油については常法鹸化し、エーテル抽出によつて不鹸化物として高級アルコールを得、分子蒸溜油は脳油に於けると同様に150～170°Cに加熱鹸化し、その後蒸溜によらずにエーテル抽出により不鹸化物として高級アルコールを得て夫々を以て試料とした。各試料の特性を才四表に示す。

才4表

試料番号		沸点	沃素価	色	状態
1	脳油鹸化蒸溜アルコール	150～160°C/4～5mmHg	35.94	白色	固体（室温 15°C）
2	〃	170～174°C/4～5mmHg	54.64	白色	軟質固体（〃）
3	皮油不鹸化物	——	83.70	黄色（白色斑点を交う）	軟質流動性（〃）
4	分子蒸溜油不鹸化物	——	64.56	淡黄色（白色斑点あり）	流動性軟質固体（〃）

才3図



a)　実験法及び実験結果

抽出分離装置としては才3図の如きものを用いた。aより試料をAに入れaを閉ぢ、bよりBを冷却することによつて液安をBに入れコックを閉ぢ、次いでコックCを開いてAを冷却して液安をBより移す。A部を氷と水で0°Cに保たれた容器に入れ、時々取り出して振盪を行う。こうして一定時間経たならばBを冷却してA部のアンモニア溶液をガラスフイルターを通してBに移す。再びA部を0°Cの容器に入れB部を温めると液安だけがAに蒸溜される。そして抽出物はBに残る。かくてこの操作を一定回数繰返して抽出を行うわけである。抽出物は各試料いづれの場合も液体となり、残渣は固体であり抽出回数が重るにつれて固くなり、時に粉末状となる。試料を容器に入れる場合大抵温め

て液体として入れ，A5の管に出来るだけ一定になる様に調整せた。これは出来るだけ均一に液毎に接触するように考慮したためである。抽出が進み残渣が固くなって来たら、細片出来る場合には細片して容器に入れ次の抽出を試みた。以上の如くして行った結果については才5，才6表に示した。

才4表　試料番号1,2,の抽出結果

試料番号	試料沃素価	試料量(g)	溶媒量(c.c.)	抽出回数	抽出物量(g)	残渣量(g)	抽出物沃素価	残渣沃素価	残渣融点(°C)	残渣ヒドロキシル価
1	35.94	5.8g	18	10	0.7	—	79.58	1.08	47～48	234.37 (231.60)
2才1回	54.63	4.9	24	11	0.8	3.8	88.82	41.64	—	—
才2回	41.64	3.3	20	11	0.7	2.4	78.82	30.10	40～41	—
才3回	30.10	2	25	10	0.4	1.2	68.03	0.07	47～48	234.8 (231.60)
(予備実験)* 才1回	51.60	—	20	4	—	—	85.65	49.66		
才2回	49.66	—	20	4	—	—	82.11	25.47	43～44	

* 予備実験の試料は飽和量のアルコールである。
ヒドロキシル価の括弧内の数値は Cetyl alcoholの理論値である。

才9表　試料番号3, 4についての抽出結果

試料番号	試料沃素価	試料量(g)	溶媒量(c.c.)	抽出回数	抽出物量(g)	残渣量(g)	抽出物沃素価	残渣沃素価	残渣融点 °C
3									
才1回	83.70	5.9	19	10	1.9	3.6	98.71	71.87	
才2回	71.87	3.3	20	7	0.7	2.2	94.19	54.58	
才3回	54.58	1.9	24	10	1.0	0.9	86.29	1.89	47-48
4									
才1回	64.56	12.7	22	12	1.9	—	86.71	65.18	
才2回	65.18	10.8	24	12	1.4	—	86.77	61.23	
才3回	61.23	9	22.5	10	1.6	5.9	83.56	60.86	
才4回	60.86	5.9	20	12	1.4	4.3	79.50	55.01	
才5回	55.01	3.85	20	8	1.15	2.35	73.48	47.45	37-38

以上の実験に於いて抽出物として得た物について検討すべく、試料番号1,2,3の抽出物を合しそれを減圧蒸留にかけて3留分に別け、夫々につき沃素価等を測定した。又同様のことを試料番号4の抽出物についても行ったが、その結果を夫々才7，才8表に示す。

才7表

留分	沸点	沃素価	色	状態	屈折率
1	135-137°C 2mmHg	61.99	無色	室温（10°C）にて結晶析出し固体状	----
2	149-153°C 2mmHg	81.74	〃	室温（10°C）にて結晶析出するも大体液体	----
3	155-156°C 2mmHg	94.60	〃	室温（10°C）にて液体	n_D^{20}=1.4621

才8表

留分	沸点	沃素価	色	状態	ヒドロキシル価
1	141-151°C 2mmHg	71.82	殆んど無色	室温（13°C位）にて結晶析出	
2	151-155°C 2mmHg	88.14	〃	〃	
3	155-157°C 2mmHg	101.1	薄黄青色	液体	190.45

c) 実驗結果に対する考察

才5表にて分る様に沃素価の割に低いもの、即ち飽和アルコール（主としてCetyl alcohol）に少量の不飽和アルコール（主として Oleyl alcohol）の混じている場合に於ては、その両者の分離は液体アンモニアを使用することによつて割合に容易であることが分る。且又その残渣の白色固体は、融点及びヒドロキシル価、沃素価等より見て殆んど純粋に近いセチルアルコールであると考えられる。オレイルアルコール含有量のかなり多いと思われる試料番号3についても同様のことが言われるが、その量がかなり多くなると即ち試料番号4に於ける如く、多量の物を抽出にかけた場合は液安の抽出回数も多くなり、従つてあまり得策であるとは思われない。一応分溜した方がよい。従つて液安を利用する場合、セチルアルコールに少量のオレイルアルコールが混じている時、セチルアルコールを純粋に取り出したい場合、即ちセチルアルコールの精製には非常に有効である。装置の構造から分る如く実驗は常に容器全体の振盪により行つたが、これが金属製攪拌器付のもので行なつたらばより少い抽出回数、即ちより簡単に分離が出来るものと思う。才7表に於いて分る如く抽出物は主としてオレイルアルコールより成り、分溜により殆んど純粋なオレイルアルコールを得る事が出来る。

才8表に於いて155–157°C/2mmHgの溜分のものはその沃素価、ヒドロキシル価より判断して沃素価の高いもの及びC_{18}以上の不飽和アルコールも液安により抽出されているためと思われる。これは脳油の場合の如く蒸溜により溜分をカツトした試料を用いずに、エーテル抽出による不鹸化物を試料とせるためと思われる。

総　　括

オレイルアルコール、セチルアルコールの液安に対する溶解度を測定し、その溶解度の相異がある事を知り抹香鯨油の不鹸化物としてえられる高級アルコールの分離に、液安が用いられることを知つた。かくて鯨油より沃素価の異る試料を得、即ちセチルアルコールとオレイルアルコールの混合比の異るものをえて抽出分離にかけ抽出残渣として、沃素価が殆んど0に近い純粋なセチルアルコールをえた。抽出物からは分溜により殆んど純粋なオレイルアルコールを得る事が出来た。かくて蒸溜、溶剤等では容易に分離し得ない高級飽和アルコール（即ちセチルアルコール）に不飽和アルコール（即ちオレイルアルコール）の混じた混合アルコールより純飽和アルコールを得るのに、液体アンモニアが有効である事が分つた。

終りに、この研究に対し種々御助言を下された松木保夫先生に厚く御礼申し上げます。

文　　献

(1) 辻本満丸；東　工　試，26　（明治44）
〃　1～80　（大正 9）
〃　417～496　（大正 9）
工　化，23，41　（大正10）
〃　26，608　（大正12）
(2) 外山修之；工　化，30，521　（昭和 2）
日　化，56，1050，1055，1072，1077，1313，1316　（昭和10）
工　化，38，627　（昭和10）
日　化，59，810　（昭和13）
(3) 上野誠一；日　化，58，885　（昭和12）
(4) 千田寿一；油脂化学協会誌，Vol. 1，No. 1，10（1953）
(5) 阿部芳郎；油脂討論会講演，名古屋大学（昭和27年11月）

鯨肝油の液体アンモニア処理に関する研究（才Ⅰ，Ⅱ報）*

（才1報） 鯨肝油の液体アンモニアによる抽出並に反応について

板井一瓏

STUDIES CONCERNING THE PROCESSING OF WHALE LIVER OIL BY THE USE OF LIQUID AMMONIA（Ⅰ，Ⅱ）

—— Extraction of whale liver oil by means of liquid ammonia and its reaction（Ⅰ）——

Ichiro Itai

The possibilty of vitamin A liver oil concentration through extraction of whale liver oil and its unsaponifiable matter with liquid ammonia was examined. The effectiveness is small when direct extraction is made ; but through the extraction of unsaponifiable matter, vitamin A can be concentrated without any production of fatty acid amide.

緒　　言

魚類肝油より Vitamin A を濃縮する方法については、従来主として内外特許に多く見うけられるが、これらは肝油を部分鹸化し鹸化物及び水分等を物理的に除去して Vitamin A の濃縮をはかつている[1]。その後種々改良が行われて来たが、大体次の4つの方法に大別することが出来る。その1つは、肝油をアルコリシスして真空蒸溜によりエステルの大部分を蒸溜させ、残溜部に Vitamin A の濃縮物を得る方法[2,3]。その2は、肝油を鹸化し不鹸化物を有機溶剤にて交流抽出法等を用いて抽出する方法[4,5,6,7,8,9,10,11,12]。その3は、肝油の鹸化後分離した不鹸化物を溶剤に溶し吸着剤を通して吸着帯を抽出することにより高濃度の V. A. を得ている[4,5]。その4は、不鹸化物に無水フタール酸等の有機酸を作用させて Vitamin A エステルを作らせ、不純物を取り去り再び鹸化して濃厚液を得る方法[13,14]がある。しかしこれらの濃縮法はいずれも工業化には幾多の困難がある。

ところが、分子蒸溜技術の発展にともない近年に到り、肝油濃縮法にこの分子蒸溜法が用い出される様になつた。1943年 Embree 氏等は鯨肝油より新プロビタミンA即ち Kitol を発見し、Kitol そのものは生理的効力は無いが、熱分解により Vitamin A に変化する事を知り、且 Kitol は Vitamin A の二分子重合体であると結論した[17]。1947年 Baxter 等は結晶性 Kitol 誘導体を得て Embree 氏等の提唱を裏付けた[18]。

それ以来重要な Vitamin A 資源として特に我国に於て鯨肝油に対する関心が高まり、分子蒸溜による鯨肝油の濃縮並に Kitol の分解についての研究がなされた。

小森氏[19]等は鯨肝油の分子蒸溜につき詳細な研究を行い、現在我国に於て工業化されている。しかるにいまだ Kitol に関してはその構造を始め未知の事が多い。又 Vitamin A は酸に弱く、且酸化により分解されると言われる。液体アンモニアは中性及びアルカリ性溶剤として作用し、その上炭化水素混合物より Oleffine を選択的に抽出分離することは知られている。Vitamin A は、その構造内にオレフィン結合を有して居り、又 Kitol は Carotene と同様の二分子重合体であることから、鯨肝油より Vitamin A 及び Kitol が液安により抽出され得る可能性があると考え、なお Vitamin A 及び Kitol の抽出状態について考察せんとして本研究を行つた次第である。尚本実験は1954年8月より翌年8月までになされた。

実 験 の 部

本実験に用いた試料はいづれも日本水産株式会社女川工場に於て作られた長須鯨肝油であつて、移行油として助宗鱈肝油が用いられている。それからの性状は才1表に示す通りである。

才1表

試　料	酸　価	鹸化価	沃素価	不鹸化物（%）	$E^{1\%}_{1cm}$ 286mμ	$E^{1\%}_{1cm}$ 325mμ	Oser補正（f）	Vitamin A 濃度 I. U./g corr.）
鯨肝油1号	0.28	168.44	168.89	—	46.70	48.20	0.45	41.080
同　2号	0.19	174.83	147.23	—	24.76	33.80	0.45	28.808
同　3号	8.34	151.81	140.31	19.98	46.20	84.20	0.49	78.142
同　4号	0.16	173.97	150.97	6.61	17.41	26.61	0.56	23.223

$\left(\text{Oser crrection (f)} = 7 - 2.625 \times \frac{E310}{E325} - 4.375 \times \frac{E334}{E325}\right)$

* 東北大非水研報，4，99（1954）既発表

第1表に於て試料油3号は鯨肝油の分子蒸溜により得たFraction3,(270°C/10$^{-3.-1}$mmHg 溜分のもの)である。

I　鯨肝油の液体アンモニア抽出

鯨肝油そのまゝを液安により室温抽出を行い、Extract, Raffinate 等につき検討を加えんとするものである。

a)　抽出装置並に抽出方法

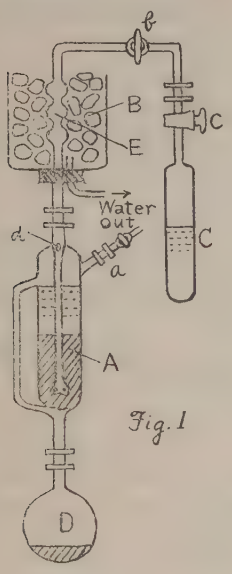


Fig. 1

抽出装置としては第1図に示した様に、耐圧ガラス製容器を使用した。これは Soxhlet 型抽出器を液安用に改良したのである。A内にaより試料油を入れaを閉じ全装置を接続する。

一方液安採取瓶Cに所定量の液安を液安蒸溜装置より蒸溜により取り図の如く接続する。B内及びDを寒剤（氷と塩）で冷却するとCの液安がEで Condense して落下し、油層を通り油層の上部にたまる。一部 Over flow して側管を伝つてDにたまる。別にDには直接蒸溜によりCの液安がDに蒸溜される。Cの液安を全部抽出器中に移したらbコックを閉ぢCの系と遮断する。液安は油より比重が軽いため液安層は上部に来る。Dを温めると液安のみが蒸発し、蒸気は孔dを通りEにて寒剤で冷却されて液化され落下し、油層を通りその間抽出が行われて抽出油と共に上層にきて Over flow により抽出油は側管を伝つてDに入る。この操作を繰返すとにより、抽出油がD内に蓄積されて来る。かくすることにより連続抽出が行われるわけである。

b)　実驗結果並に考察

試料油として鯨肝油1,2号を用い室温にて抽出を行つた。この両者はいずれもある一定期間抽出が進むと共に脂肪酸アマイドと思われる白色固形物の析出が抽出油層、残油層にあらわれる。なおも抽出が行われると益々白色固形物の量が増大し、特に残油層は固化膨脹の様相を呈し遂には液安の通過が部分的に、且困難になる。その点に於て抽出を中止し、抽出油層、残油層共に冷エーテルにて溶出し、溶出油はなお十分冷却して固形物を析出させて濾過すると白色 Wax 状の固体が濾別され、濾液からは炭酸ガス気流中減圧下でエーテルを除去して油を得る。

かくして得た油はベツクマンDU型分光光電光度計にて Isopropyl alcohol を溶剤として吸収スペクトルをとり Vitamin A 及び Kitol の検索に供した。

鯨肝油1,2号の抽出結果については第2表に示した。

第2表

試料	供試油 重量(g)	供試油 $E^{1\%}_{1cm}$ (285mμ)	供試油 $E^{1\%}_{1cm}$ (325mμ)	液安量 (cc)	抽出温度 (°C)	抽出時間 Hours	抽出油層 油重量(g)	抽出油層 $E^{1\%}_{1cm}$ (286mμ)	抽出油層 $E^{1\%}_{1cm}$ (325mμ)	抽出油層 固形物重量(g)	残油層 油重量(g)	残油層 $E^{1\%}_{1cm}$ 286mμ	残油層 $E^{1\%}_{1cm}$ (325mμ)	残油層 固形物重量(g)
1号	56.9	46.70	48.20	84	12～15	50 a	7	11.50	6.0	3.5	33	60.1	66.7	9.6
2号	33.3	24 76	33.80	50	20～22	30 b	3.6	13.47	9.35	0.6 c	6.3	58.44	41.30	4.4c

a：抽出開始後3日にて固型物析出し始める。　c：95%%アルコールより再結晶せるものゝ重量。

b：　〃　2日　〃

I，II，号油抽出結果得られた物についての吸収スペクトルを示すと、第1,2図の如くになつた。Vitamin Aは325～328mμに吸収極大があり、Kitolは286～290mμにその極大があることは数多くの測定の結果周知の事であり、それぞれの波長に於ける吸光度を以て Vitamin A 及び Kitol の物理的定量法としている。肝油の Vitamin A 力価測定に於ては、その生物学的定量法と対比して $E^{1\%}_{1cm}$ (328mμ) に一定の換算係数（U.S.P.にては1900）を乗ずる事により国際単位を得ているが、一般に魚肝油の分光光度計による Vitamin A

を定量する際、肝油に含まれる生理的効力の無い Anhydro vitamin A, Sub vitamin A も吸収を示すことから Vitamin A の真の吸収を得るため補正を必要とすると考え、先に Morton, Stubbs 氏[20]が、次いで Oser氏[21]が補正を呈示している。しかるにこれらは Non vitamin A の吸収を直線としての幾何学的補正法であつた。鯨肝油に於ては Provitamin, Kitol が存在し、しかもこれが 290mμ 近辺に吸収極大を持つものであり、Vitamin A の吸収と干渉加成することが考えられ Morton, Oser 氏等の補正法に疑問を生ずるわけである。これに対しては検討を加えず、且 Vitamin A, Kitol 両者のクロマトグラフに依る分離も行わず、今回は紫外線吸収スペクトルの吸収曲線より Vitamin A, Kitol の動向を検討した。才1,2図により分る如く期待に反し、液安による抽出油の吸収曲線を見ると共に原油の吸収曲線よりはるかに下廻り且同じ様な吸収曲線を示した。吸収極大は 280mμ～290mμ 附近にあり、325～8mμ 附近はかなり低い吸収を示している。残油の吸収曲線を見るとⅠ, Ⅱ号油の場合いずれも原油より吸収が大きくなつている。これは液安の油脂分解により生ずる脂肪酸アマイドと思われる白色固形物の除去による、原油の濃縮の結果と考えうるが、Ⅱ号油の場合に特に顕著な様に原油の吸収は Vitamin A, と Kitol の吸収が加成して極大が 310～320mμ にあるのに対し、残油の吸収極大が 290～300mμ にあり Kitol 側えと偏移動しているのが見られる。しかもその曲線のかなりシヤープなことから Kitol の吸収が強いことが考えられる。

抽出油、残油いずれも液安処理によつて僅かながら吸収極大が Kitol 側に移動していることは、液安によるアモノリシスと何か関係かある様に想像されるがその原因は不明である。

Ⅱ 鯨肝油不鹸化物の液安抽出

鯨肝油そのまゝを液安抽出するかなりの白色固形物の析出を見て抽出に困難を生じたので、これは液安による油脂分解の結果生成する脂肪酸アマイドの為と考え、鯨肝油を部分鹸化し可鹸化物を除去したものについて液安抽出を行つた。

a) 試　料

鯨肝油としては3,4号油を用いた。前述の如く3号油は分子蒸溜により得た溜分で、その蒸溜温度より大部分の Kitol が Vitamin A に転化されていると考えられる。3,4号油を夫々湯浴上にて Alc. KOH で鹸化しエーテルにて不鹸化物を抽出する常法に従つた。3号油より 37.3%, 4%号油より 21.9% のエーテル抽出油を得た。4号油の場合には Peroxide free ether を使用して抽出した。いずれの不鹸化物もステロールの分離を行わずそのまゝを試料とした。

b) 抽出方法

液安抽出方法はⅠの場合と全く同様であるが、小型の抽出装置を使用した。

c) 抽出結果に考察

液安抽出中及び抽出後も固形物の析出は見られなかつた。液安層に着色の無くなる迄抽出を行つた。抽出結果に関しては才3表に示した。

才3表

試　料	供試油			液安量 (cc)	抽出時間 (hr)	抽出油			残油		
	重量 (g)	$E^{1\%}_{1cm}$ (286mμ)	$E^{1\%}_{1cm}$ (325mμ)			重量 (g)	$E^{1\%}_{1cm}$ (286mμ)	$E^{1\%}_{1cm}$ (325mμ)	重量 (g)	$E^{1\%}_{1cm}$ (286mμ)	$E^{1\%}_{1cm}$ (325mμ)
3号不鹸化物	24.8	72.9	29.7	40	40	4	147.8	340.0	16	67.5	103.7
4号 〃	28.8	60.91	58.95	40	25	4.1	87.41	90.31	21.6	42.22	26.84

各々の原油、不鹸化物、抽出油及び残油の吸収スペクトルを図示したのが才3,4図である。才3図に於て原油の吸収極大が 328mμ にあり典型的な Vitamin A の曲線を示して居り、不鹸化物液安抽出油はその吸収曲線が非常にシヤープで且吸収極大が 325～328mμ にあり Vitamin A の高度濃縮を示している。Oser 補正率も高く f=0.698 で Oser 補正した抽出油の Vitamin A 含量は 450,908 U.S.P. であつた。

不鹸化物の曲線は予想に反し異状な吸収を示し、吸収極大が 280mμ 附近にあり、又もう一つ小さな極大が 326～328mμ 附近にあらわれた。3号油は分子蒸溜により得た油故不鹸化物がこの様な吸収曲線を示し、それを液安抽出した抽出油、及び残油が夫々 325～328mμ, 330mμ に極大を持つ様な吸収曲線を得るというこ

とについてはなお今後の検討を必要と考えて居る。才4図に於て不鹸化物、抽出油共310mμ近辺に吸収極大があり、残油はやゝKitol側にその極大があるが、大体同一波長に極大を持つ。これらはいずれも原油の吸収極大が320mμにあるのに比較して、Kitol側に極大の移動がある。これは結局鹸化抽出によりVitamin Aに比しKitolの方がより濃縮されたためと思われる。これをIに於ける液安処理結果と対比してみるとKitolの鯨肝油に於ける存在がいかなる状態にて存在するかは興味があり、油脂部分分解と何等かの関係があるのではなかろうか。総括的に見て液安抽出油はいずれの場合もVitamin A及びKitolの強い吸収を示していることより、鯨肝油の部分鹸化により得た不鹸化物からは液安によりVitamin A及びKitolが相当高濃度に濃縮されることを知つた。

Ⅲ 鯨肝油と液安との反応

Iに於て鯨肝油を室温で液安抽出した場合、多量の白色固形物の析出を見たことから、鯨肝油と液安とを室温にて長時反応させ、反応生成物を除去する事によりどの程度の吸収変化があるかを検討した。

a) 実験装置に反応条件

装置としては、内容40ccのオートクレイブを用い、試料、液安を導入して室温に放置し時々振盪した。反応には触媒は用いず2号肝油を試料として実験を行つた。

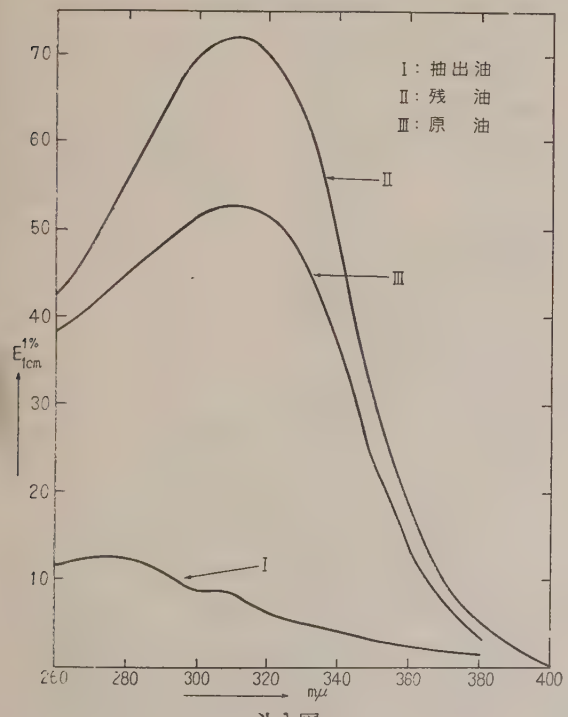
b) 實驗結果並に考察

一定時間反応させたならば液安を放出する。内容物は軟質非流動性のものとなつて居り、それをCCl_4にて溶出し、0°Cに冷却後濾過し油と固体部とに分別した。その結果を才4表に示した。又油の吸収スペクトルを才5図に示した。

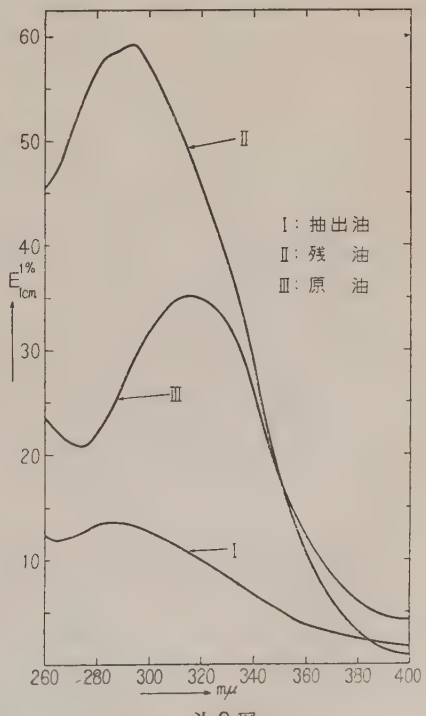
才4表

試料 (g)	液安量 (cc)	反応温度 (°C)	油(重量) (g)	固形物 (g)	油 $E^{1\%}_{1cm}$ (286mμ)	油 $E^{1\%}_{1cm}$ (325mμ)	反応時間 (days)
12	8.6	15~20	5	0.8[a]	43.66	35.22	9

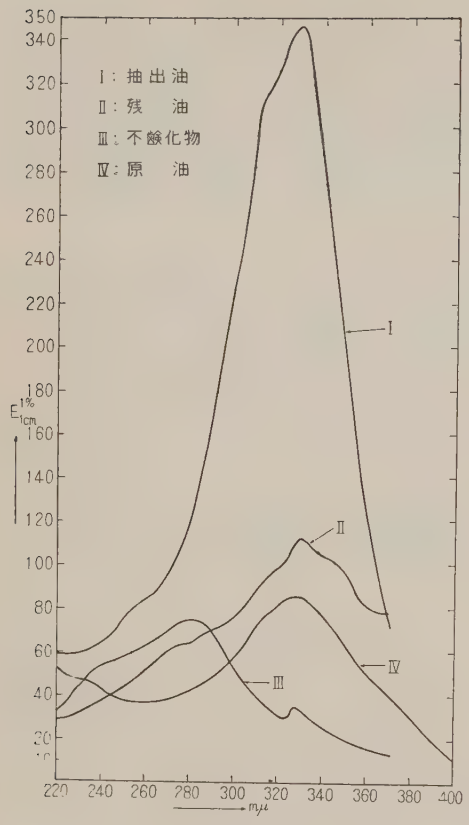
a：95%アルコールにて2度再結晶せるもの重量



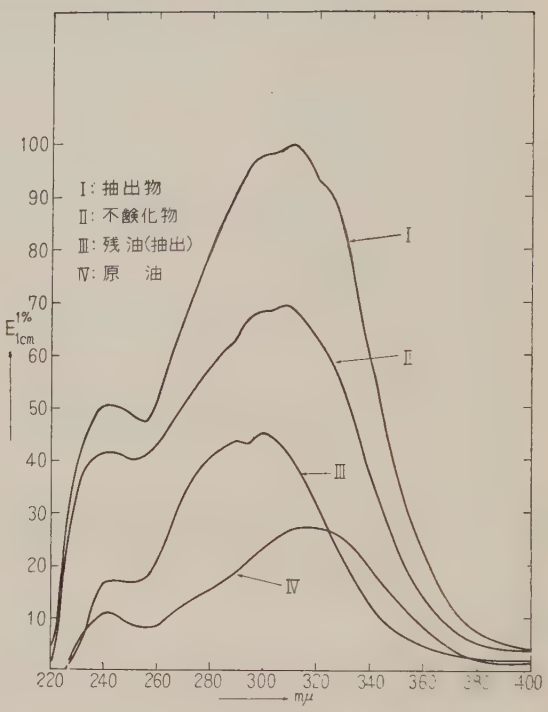
才1図



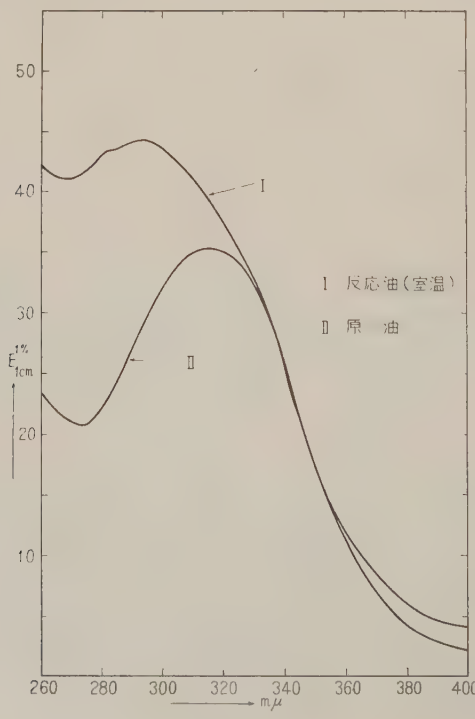
才2図


Ⅰ：抽出油
Ⅱ：残　油
Ⅲ：不鹸化物
Ⅳ：原　油
$E^{1\%}_{1cm}$
mμ

第3図


Ⅰ：抽出物
Ⅱ：不鹸化物
Ⅲ：残油(抽出)
Ⅳ：原　油
$E^{1\%}_{1cm}$
mμ

第4図


Ⅰ　反応油(室温)
Ⅱ　原　油
$E^{1\%}_{1cm}$
mμ

第5図

才5図に見られる様に、原油に比しその吸収度は大きくなつているが、原油の吸収極大が320mμに対して液安との反応後得られた油の吸収極大は290～295mμにあり、Kitol の吸収が強くなつている。これはIの液安抽出に於ける残油の吸収曲線と非常によく似た現象である。触媒の添加、反応温度上昇による液安との反応は行わなかつたが、アモノリシスにより固形物を除去することにより Vitamin A, Kitol の濃縮は可能であることが分つた。

総　　括

鯨肝油、及び部分鹸化により採取した不鹸化物の液安抽出を行い、又鯨肝油と液安を室温で反応させた結果次の事柄が分つた。

1) 鯨肝油は常温で一定時間を過ぎると液安によりアモノリシスを起し白色固形物を生ず。その為遂には抽出が困難になる。抽出油層にも残油層同様固形物を析出する。

2) 原肝油液安抽出にて紫外線吸収スペクトルによる吸収曲線よりみると、抽出油は予想に反し異状に低い吸収を示し、わずかに290mμ附近に吸収極大が見出せる。残油は原油より大きい吸収を示すがその極大はKitol側に移動が見られた。従つて残油に於て固形物の除去により Vitamin A 及び Kitol の濃縮が行われている事が分つた。

3) 部分鹸化による不鹸化物の液安抽出にては、もはや固形物の析出は見られないで抽出が行われた。その吸収スペクトルから抽出油は相当強い Vitamin A 及び Kitol の吸収を示した。従つて相当高濃度に Vitamin A 及び Kitol の濃縮が行われることが分つた。

4) 肝油と液安反応にては、アマイド除去後の肝油の吸収スペクトルをとるとその吸収極大は Kitol 側に移動する事が見出され、且これは鯨肝油液安抽出残油に見られたと同様の様相を呈している。この原因については不明であり今後の検討を要すると考える。

文　　献

1) 安田隆造；日本特許公告，No.4499 (昭13)
　河合亀太郎；日本特許公告，No.230，No.948 (昭 2)
2) 田中孝雄；日本特許公告，No.3463 (昭13)
3) 申宮次郎；日本特許公告，No.4358 (昭18)
4) 小川政禧；農　化，20，342～344 (1944)
5) 安田隆造；日本特許公告，No.4500 (昭13)
6) 田中静雄；日本特許，No.163815 (昭19)
7) Stewart W. Gloyer；U.S. Pat. 2,573,602 (1951) C.A. 46, 693 (1952)
8) Brit. Pat. 658,411 (1951) C.A. 46, 5271 (1952)
9) U.S. Pat. 2,499,291 (1950) C.A. 44, 4641 (1950)
10) Brit. Pat. 589,336 C.A. 41, 6675 (1947)
11) U.S. Pat. 2,394,958 (1946) C.A. 40, 2272 (1946)
12) U.S. Pat. 2,380,418 (1945) C.A. 39, 5046 (1945)
13) U.S. Pat. 2,584,662 (1952) C.A. 46, 4183 (1952)
14) F.B. Sanford & A.D. Manalo；Com. Fisheries Rev., 11, No.2, 18～22 (1949)
15) U.S. Pat. 2,374,470 (1945) C.A. 39, 4726 (1945)
16) 竹内金太郎；日本特許，No.165893 (昭19)
17) Norris D. Embree & Edger M. Shantz；J.A.C.S., 65, 910 (1943)
18) F.B. Clough, H.M. Kascher, C.D. Robeson. & J.G. Baxter；Science, 105, 436 (1947)
19) 阿河利男、小森三郎、西村洋一；油脂化協誌 Vol. 12～16 (1952)
20) Morton, R, A., and Stubs, A.L.；Analyst, 71, 348 (1946)
　Bioohem. J., 41, 525 (1947) Ibid, 42, 195 (1948)
21) Bernard L. Oser,；Anal. Chem., 21, 529 (1949)

（才2報）鯨肝油の液安抽出並に反応により生ずる結晶物について

CRYSTALLIZED SUBSTANCE BY EXTRACTION AND REACTION OF WHALE LIVER OIL WITH LIDUQID AMMONIA（Ⅱ）

In the process of extracting whale liver oil with liquid ammonia, crystallization takes place in the form of white crystals. This proved to be acid amide. It is of comparatively low fatty acid among the fatty acids of liver oil, composed mostly of C_{16} and C_{18}. This probably comes from the fatty acid of the glyceride in the liver oil.

緒　　言

前報に於て鯨肝油そのまゝを液安抽出に供した場合に抽出油層、残油層共かなり多量の白色固形物の析出を生じ、又液安と常温に放置せる場合にも同様の現象の見られる事を述べたが、常温で油脂類と液安とは反応して加アンモニア分解が起り、酸アマイドの生ずることは知られて居り(1)、鯨肝油もこの例にもれず加アンモニア分解が起き、酸アマイドの白色固形物の析出を見たものと考えられる。Vitamin A 及び Kitol は鯨肝油中如何なる状態で存在してゐるかは未だ不明であり大部分は脂肪酸とエステル状をなし一部遊離に存在するだろうと想像されている。従つてエステルの結合酸の種類については分つていない。僅に浜野氏(2)によつて Vitamin A のパルミチン酸エステルの存在が、いしなぎ、目抜、助宗肝油等に確認されたに過ぎない。

鯨肝油の液安抽出及び、反応で生ずる白色固形物が、如何なる酸アマイドであるか、又加アンモニア分解と Kitol 及び Vitamin A との関係についても考察せんとして本研究を行つたものである。

実　験　の　部

I　液安抽出の際生ずる酸アマイドについて

才1報の実験Iに於て採取した白色固型物について検索を行つた。

抽出油層、残油層共、冷エーテルにて溶出し、なお冷却濾過する事によつて油と分離した。I，II号油につき分離処理した結果を示したのが夫々才1,2図である。

Fig. I

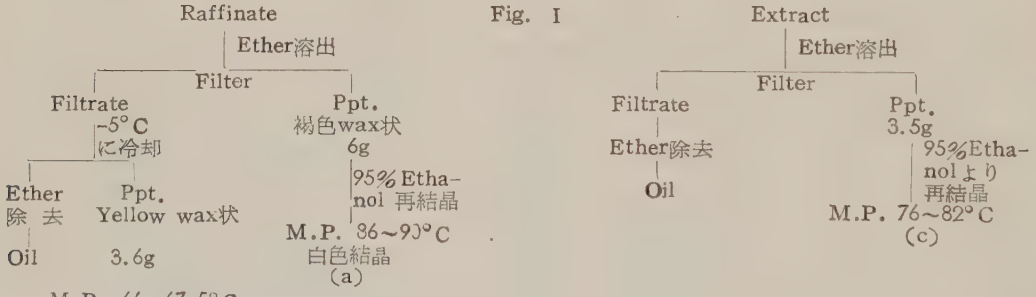
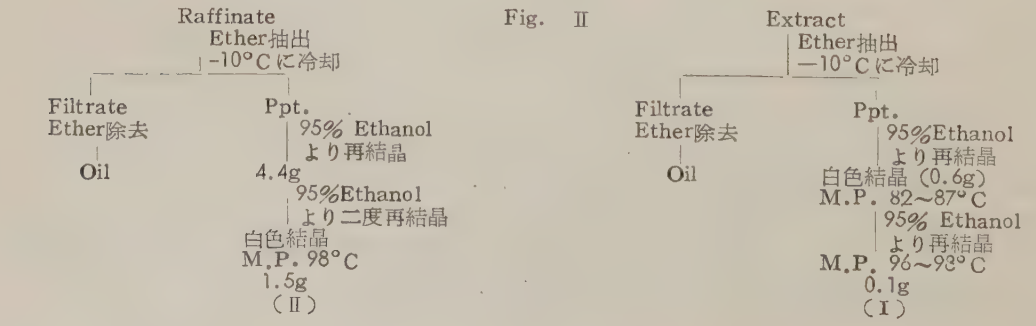


Fig. II



I号油より得た結晶即ち才1図に於ける結晶（a），（b），（c），をなお95%, 75% Alcohol より再結晶を行い、（a）より93～95°C,（b）より89～92°C,（c）より 88.5～92°C の融点を持つものとなつた。各結晶とも窒素の定性反応を明瞭に示した。かくて夫々の Amide につき Semimicro Kieldhal 法により窒素分析を行つた。それを才1表に示した。

II号油よりの結晶即ち Fig. II に於ける結晶（I），（II）も窒素分析を行い、且 Rast 法により分子量の測定を行つた。それを才2表に示した。

才1表

Extract			Raffinate		
	M.P. °C	N %	結　晶	M.P. °C	N %
結晶(c)	88.5～92	5.47	(a)	93-95	4.64
			(b)	89-92	4.84

才2表

Extract				Raffinate			
結　晶	M.P. °C	N %	分子量	結　晶	M.P. °C	N %	分子量
I	96-98	5.33	232.63	II	98	4.85	245.13

次に、これら酸アマイドを酸により加水分解して遊離脂肪酸を得んとして、先に Swern 氏等[3]は油脂類とアンモニアとの反応に於ける脂肪酸アマイド生成の研究報告に於て、アマイドを遊離酸に加水分解する方法として Constant boiling aq. HCl で2時間還流する事により加水分解が完全に行われると述べて居り、この方法によつて加水分解を行い脂肪酸を得た。試料の関係で結晶（a），（b），（c）からの酸については融点と沃素価を、結晶IIからのものについては融点、中和価、沃素価を測定した。結晶Iについては試料が少く測定出来なかつた。測定結果はまとめて才3表に示した。

才3表

酸アマイド	脂肪酸 融点 °C	脂肪酸 沃素価	脂肪酸 中和価
a	51-54	8.42	—
b	44-45.5	25.93	—
c	41-43	26.71	—
II	54-56	6.65	205.70

〔実驗結果に対する考察〕

実験結果の考察を行うために、既知の飽和脂肪酸及びエチレン系不飽和脂肪酸についての特性を才4表に示した。

才4表

Acids	Carbon Number	Molecular wt.	M.P. or B.P. (°C)	Neutralization value	Amide molecular wt.	M.P. (Amide)	N % (Amide)
Myristic	14	228.37	58	245.8	227.33	103	6.16
Palmitic	16	256.42	64	219.0	255.44	106	5.48
Stearic	18	284.47	69.4	197.4	283.49	109	4.94
Arachidic	20	312.20	75.3	179.6	311.20	—	4.50
Physteric Tsuzuic	14	226	190～200(20mm) 185～188(13mm)	248.0	225	—	6.22
Palmito-oleic	16	254	215～218 (15mm)	220.7	253	—	5.53
Oleic	18	282.46	286 (100mm)	198.8	281.47	76	4.97
Gadoleic Gandoic	20	310	23.5～24(M.P.)	180.8	307	—	4.53

後述するが、一般肝油の脂肪酸組成の検索を総合的にみると、リノール酸列 $C_nH_{2n-4}O_2$ 及びリノレン酸列 $C_nH_{2n-6}O_2$ の不飽和酸は肝油中には検出されていない。又リノレン酸列以上の不飽和度の酸、即ち $C_nH_{2n-8}O_2$, $C_nH_{2n-10}O_2$ 及び $C_nH_{2n-12}O_2$ の高度不飽和酸は、肝油中では C_{18} 乃至 C_{24} 酸で主として C_{20} 及び C_{22} 酸であつて、C_{18} 酸の存在はごく僅である。従つて表1,2,3,4を比較検討してみると Raffinate amide の N % は Extract のそれよりも小さく、それらの分子量に於ては結晶 a, b, c については行わなかつたが、才2表にて分る如く Raffinate の方が大きい。且Ⅰ,Ⅱ号肝油よりの Amide の N% はよく一致していることが分る。加水分解による脂肪酸の分析からも判断して Raffinate の結晶は、主として C_{18} 飽和酸を主体としてそれに C_{16} の飽和酸が混じた Amide より成ると考え得る。勿論これらの結晶は再結晶を繰返したものであるから、生成本体の Amide には C_{18}, C_{16} の不飽和酸も多少混じていると思われ、脂肪酸の融点、沃素価等よりもそれがうかがわれる。Extract 結晶については C_{16} 飽和酸 Amide を主体とし、それに少量の C_{14}, C_{18} 飽和酸 Amide とかなりの C_{16}, C_{18} 不飽和酸 Amide が混じていると思われる。

以上の事より Raffinate, Extract の結晶は主として C_{18}, C_{16} 酸 Amide より成るものと考えられる。

Ⅱ 鯨肝油の液安による反応で生ずる酸アマイドについて

鯨肝油と液安とを室温、63~77°C で反応させて生じた酸 Amide について検索した。試料油はいずれもⅡ号油である。室温に於ける反応では、前報Ⅲに於て得たものを用いた。64~77°C に於ける反応では、試料12g, 液安8.8cc, 反応時間6.25時間の条件で加アンモニア分解を行つた。Amide と油との分離方法は、Ⅰに於けると同様である。Amide は95%, 70% Alc. より精製して分析し、又 Amide より遊離脂肪酸を得て分析を行つた。それらの結果については才5表に示した。

才5表

	酸アマイド					脂肪酸		
	反応温度 (°C)	精製結晶収量 (g)	融点 (°C)	分子量	N %	融点 (°C)	中和価	沃素価
E	64~77	1.6	95-97	—	—	54-56	208.65	—
F	15~20	0.8	95-98	231.50	5.09	51-55	202.33	8.51

才5表により分ることは、結晶E, Fとも大体同じ様な酸 Amide であつてⅠの液安抽出で生ずる Raffinate, Extract の両 Amide を合せた様な分析結果を示し、液安反応に於ても77~20°C位の温度範囲ではその生成酸 Amide は、抽出の際と同様 C_{16} 酸 Amide を主体としたものから成ることが認められる。又反応温度の上昇による影響は Amide の収量増加は認められるが、この様な反応条件では生成 Amide の組成は常温の場合と変化は認められなかつた。

Ⅲ 試料鯨肝油の脂肪酸組成について

実験Ⅰ,Ⅱにて示した如く、液安と処理して生じた Amide はいずれの場合も C_{16} 又は C_{18} 酸 Amide を主体とせるものと考えられたが、移行油を使用しない鯨肝油そのものゝ脂肪酸組成については、あまり行われて居らず、ただその主成分は C_{18}~C_{20} 酸より成る様だとされている[4]。又移行油として使用された助宗鱈肝油の脂肪酸分析もあまり行われて居ない。供試鯨肝油は鯨肝臓の脂肪物質と、助宗鱈肝油の混合物である。従つてこの混合物の脂肪酸組成の大要を知り、液安により生じた酸 Amide と比較検討を行つた。

試料としては代表的に2号油を用い、常法により鹸化し不鹸化物を除去後混合脂肪酸をえて、それを硫酸触媒でエステル化してメチルエステルとした。メチルエステルを分別蒸溜した。夫々のメチルエステルを鹸化して脂肪酸を得て、中和価及び沃素価を測定した。その結果を才6表に示す。

才6表

溜分番号	エステル沸点 °C/mmHg	メチルエステル収率 (%)	脂肪酸中和価	脂肪酸沃素価
1	154－166/5	1.89	218.60	68.17
2	166－170/5	6.73	212.32	74.86
3	170－176/5	9.25	199.41	80.24
4	176－180/5	4.15	204.06	92.70
5	180－190/5	2.73	189.46	97.68
6	190－195/5	22.15	194.35	106.47
7	195－200/5	15.50	180.30	159.42
8	200－210/5	10.15	179.00	194.67
9	210－220/4.5	10.60	173.43	196.68
10	220－227/4	6.57	167.50	203.43
11	残　渣	5.84	113.69	149.32

メチルエステルの沸点及び脂肪酸の中和価等より供試肝油脂肪酸はC_{14}以下の酸は含まず、C_{14}酸の存在もごく小量と考えられ、主体はC_{18}－C_{22}酸であることが分つた。又C_{20}以上に高度不飽和酸がかなり存在していることが知られる。

なお更に溜分番号までの溜分の脂肪酸につき、鉛塩アルコール法に依つて液体酸と固体酸の分離を行い、夫々中和価、沃素価を測定した。その結果を才7表に示した。

才7表

	固体脂肪酸				液体脂肪酸		
	収率 (%)	中和価	沃素価	融点(°C)*	収率 (%)	中和価	沃素価
1	59.5	226.08	13.87	44～45	40.5	203.60	73.65
2	62.2	220.52	1.05	57～60	37.8	195.56	92.17
3	57.5	219.32	5.37	58～60	42.5	191.16	95.98
4	63.7	215.06	2.27	61～63	36.3	189.51	82.68
5	56.4	217.07	10.87	57～60	43.6	186.24	85.57
6	54.0	212.85	9.68	55～53	46.0	183.17	137.99

* 75% Ethanol より再結晶したものゝ融点

以上の結果から、溜分6までの固体脂肪酸は大体が Palmitic acid で、他に Stearic Acid と、ごく小量の Myristic acid の存在が考えられる。液体脂肪酸に於ては Oleic acid が主体でC_{16}不飽和酸の存在はあるとしてもごく小量と思われる。又C_{18}の高度不飽和酸もごく僅しか存在しえないものと考える。

依つて試料鯨肝油脂肪酸には、C_{14}以下の酸は含まず、C_{16}の不飽和酸の量も極めて少い。組成の主体はC_{16}以上の酸であつてC_{20}以上に高度不飽和酸が多く存在することが分つた。従つて実験〔I〕,〔II〕に於て得られた酸 Amide は、肝油脂肪酸中一番低級な酸 Amide のみから成つている事が分る。

即ち、鯨肝油の液安処理で77°C までの温度では、加アンモニア分解されて出来る酸 Amide は組成脂肪酸中低級の酸よりなるという事が言われる。I試料による脂肪酸分析結果であるが、他の鯨肝油試料も同種類、同方法で得られた肝油であるからその組成には大差は考えられない。

総　　括

鯨肝油と液安の処理の結果得られた酸 Amide について各種の分析を行い、その酸アマイドは C_{16}, C_{18}酸の Amide より成ることを知つた。又原肝油の脂肪酸分析で、その組成は主体が C_{16}～C_{22} 酸であつて、C_{20}～C_{22}の高度不飽和酸もかなり存在している。C_{14}以下の酸は存在せず、C_{14}酸及びC_{16}不飽和酸の存在はごく僅であるという事が判明した。この事より鯨肝油の液安による加アンモニア分解で生ずる Amide は、脂肪酸中一番低級な酸の Amide であるという事が分つた。

いしなぎ、助宗等の肝油から Vitamin A のパルミチン酸エステルの存在は確認されたが、その他どの様な酸と Vitamin A はエステルとをなしているか不明であり、鯨肝油に於ては特に Kitol が OH 基を２つ持ち、これが果して酸と Diester をなして存在しているか否かは全く不明である。従つて液安により常温附近で加アンモニア分解をうけるのは Glyceride であるか Vitamin A ester か、Kitol ester であるかは分らないが、一般に蠟類は鹸化しにくい事から Glyceride が加アンモニア分解を受けていると想像されうるが、才１報に於て鯨肝油及び不鹸化物の液安抽出に於て、紫外線吸収スペクトルの極大移動を考え合せると、鹸化及び加アンモニア分解との紫外線 Kitol 吸収に何か関係がある様に考えられるが、なお充分な検討が必要と考える。

文　　献

1) Balty, Fellinger, Audrieth; Ind. Eng. Chem., 31, 280～2 (1939)
Symposium on the Chemistry of Liquid Ammonia Solutions, Chemical Reviews (1840)
液安有機化学綜報 J. Chem. Education (1933～1940)

2) 浜　野　貞　行；理研報, 16, 295～298 (昭12)

3) Edward T. Roe, Geanne M. Stutzman, John T. Scanlan, Daniel Swern;
J. Amer. Oil. Chemsts' Soc., 29 18 (1952)

4) 辻　本　満　丸；肝油の研究

印　刷　昭和31年2月10日
発　行　昭和31年2月20日

発行所　東京都千代田区丸ノ内2丁目3番地ノ2
（東京ビル五階）
日本水産株式会社

編集人　神奈川県小田原市十字3丁目700
日本水産株式会社研究所
藤井　久

（非売品）

株式会社　共同印刷